

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV adına
NEFT – KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

SAMİRƏ TOFIQ QIZI MEHDİYEVƏ

**C6–C10 – ALKİLMETAKRİLƏTLƏR, α -OLEFİNLƏR VƏ
MÜRƏKKƏB ALLİL EFİRLƏRİ ƏSASINDA POLİMER
AŞQARLARIN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2314.01– Neft kimyası

**Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın**

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

Bakı - 2015

Dissertasiya işi AMEA akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunda və Gəncə Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

**texnika elmləri doktoru,
professor Əhmədov Ə.İ.**

Rəsmi opponetlər:

**kimya elmləri doktoru,
professor Zeynalov N.A.
texnika elmləri doktoru,
professor Əliyeva L.İ.**

Aparıcı təşkilat:

**Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
“Neftin, qazın kimyası və emalının
texnologiyası” kafedrası**

Müdafiə «29» may 2015-ci ildə saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda D 01.031. Dissertasiya Şurasında olacaqdır.

Ünvan: AZ 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30.

Dissertasiya ilə AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat paylanmışdır «__» aprel 2015-ci il

**D 01.031 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d., professor**

M.C. İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Müasir dövrdə maşın və mexanizmlərin yeni növləri yaradılır, mövcud texnikanın texniki-iqtisadi göstəriciləri yüksəldilir, avtomobillərin uzunmüddətli və etibarlı istismarı məsələsi həll edilir. Göstərilən problemlərin həlli onunla mürəkkəbləşir ki, müasir avtonəqliyyat çox sürətlə hərəkət etdiyindən, mühərrik detalları yüksək termiki və mexaniki təsirlərə məruz qalırlar ki, nəticədə mövcud sürtkü yağları texnikanın tələbatından geri qalır. Ona görə də yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları almadan müasir texnika üçün normal iş rejimi yaratmaq mümkün deyil. Belə yağlar almaq üçün isə yüksək keyfiyyətli aşqarlara ehtiyac duyulur.

Aşqarlar içərisində polimer aşqarların xüsusi yeri var. Belə ki, onlar yağların digər istismar keyfiyyətləri ilə yanaşı özlülük-temperatur xassələrini də yaxşılaşdırırlar, yəni özlülük indeksinin qiymətini artırırlar. Özlülük-temperatur xassələrinə görə tələbata cavab verməyən baza yağları əsasında sürtkü kompozisiyası hazırlanmır. Özlülük-temperatur xassələrini yaxşılaşdırmağın müxtəlif yolları içərisində kimyəvi yol – yəni baza yağına az miqdarda polimer birləşmə – özlülük aşqarı əlavə etmək yolu, daha səmərəli və əlverişli hesab edilir. Özlülük aşqarları neft yağlarının yalnız özlülük-temperatur xassələrini yaxşılaşdırırlar və termiki təsirlərə qarşı az davamlıdırlar. Ona görə də özlülük-temperatur xassələri ilə yanaşı yağların digər istismar keyfiyyətini də yaxşılaşdıran və termiki təsirlərə qarşı daha davamlı olan polimer birləşmələrin işlənilməsi və neft yağlarının tərkibində çoxfunksiyalı aşqar kimi istifadəsi istiqamətində aparılan tədqiqatlar müasir neft kimyasının aktual problemlərindən hesab edilir.

Dissertasiya işi AMEA AKİ-nin tematik iş planına (Dövlət qeydiyyat №0106AZ00370) uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi sənaye istehsalı olan polialkilmetakrilat, eləcə də sintez yolu ilə alınmış polialkilmetakrilat və poliolfen tipli birləşmələri funksiyalaşdırmaq yolu ilə yüksək termiki sabilliyə malik polimer birləşmələr almaqdan və onları neft yağlarının özlülük indeksini artırmaqla yanaşı digər funksional xassələrini də yaxşılaşdıran çoxfunksiyalı polimer aşqar kimi tədqiq etməkdən ibarətdir.

Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

–sənaye aşqarı olan ПМА «B-1» markalı polialkilmetakrilatın P_2S_5 -lə reaksiyasının tədqiqi, alınmış dipolialkiltiofosfin turşusunun

Mg və ya Ca oksid və ya hidroksidləri ilə birbaşa və alkilfenol iştirakı ilə neytrallaşdırılması;

–desilmetakrilat – allil spirti birgə polimerlərinin sintezi və funksiyalaşdırılması;

–heksen-1-in indenlə birgə oliqomerlərinin neft yağlarının tərkibində sintetik komponent kimi tədqiqi;

–desilmetakrilatın allil kapronatla birgə polimerlərinin sintezi və onların neft yağlarının tərkibində özlülük aşqarı kimi tədqiqi.

İşin elmi yeniliyi ondan ibarətdir ki, ilk dəfə olaraq mürəkkəb efir və karbohidrogen tərkibli polimer və oliqomerlərin sintezi və funksiyalaşdırılması istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, polialkilmetakrilat zəncirinə spirt qrupunun daxil edilməsi funksiyalaşdırmanı asanlaşdırır və polimerin tərkibində –OH qruplarının miqdarını dəyişməklə lazımi tərkibə malik polimer birləşmələr almaq və onları sürtkü yağlarının tərkibində yuyucu-dispersləyici, korroziya və oksidləşmə əleyhinə aşqar, eləcə də özlülük indeksinin modifikatoru kimi istifadə etmək olar.

İlk dəfə P_2S_5 -lə reaksiyaya daxil edilmiş ПМА В-1 markalı polialkilmetakrilatı alkilfenolla birgə neytrallaşdıraraq yüksək termiki stabilliyə malik çoxfunksiyalı aşqar alınmışdır.

İşin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, bir sıra çoxfunksiyalı təsirə malik polimer aşqarlar alınmış və onlardan istifadə edərək neft yağlarının özlülük indeksinin qiymətini müasir tələblər səviyyəsinə çatdırmaqla yanaşı, yuyucu-dispersləyici, korroziya və oksidləşmə əleyhinə xassələri də yaxşılaşdırılmışdır. И-12А və М-6 markalı yağlara sintez edilmiş aşqarlardan 3-5% miqdarında əlavə etməklə özlülük indeksinin qiyməti 96-104 intervalında olan baza yağları alınmış və müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş birləşmələr sürtkü kompozisiyalarının işlənilib hazırlanmasında istifadə edilə bilər.

Dissertasiya materiallarının çapı və aprobasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri 7 məqalə və 3 məruzə tezisinə dərc edilmişdir. İşdə alınan nəticələr aşağıdakı elmi konfranslarda: akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr edilmiş Respublika Elmi Konfransı. Məruzələrin tezləri (2012, may, Bakı), «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Тезисы докладов XXVI Международной научно-технической конференции» «Реактив 2012» Минск, 2-4 oktyabr, 2012 il və Sumqayıt Dövlət Universitetinin 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” üzrə II Respublika elmi konfransı, Sumqatit, 31 oktyabr –

01 noyabr, 2012 il, eləcə də Gəncə Dövlət Universitetinin və AMEA akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun seminarlarında məruzə edilmişdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, 3 fəsildən, nəticələrdən və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 147 səhifədə çap olunmuş və 30 cədvəl, 26 şəkildən ibarətdir. Ədəbiyyat siyahısı 176 adda elmi və patent materiallarını əhatə edir.

I fəsil ədəbiyyat icmalından ibarət olub özlülük aşqarları və qatılaştırılmış yağlar alınmasının müasir problemləri və onların həlli yolları işıqlandırılır.

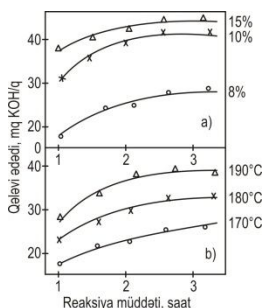
II fəsildə həm sənaye istehsalı olan polialkilmetakrilatların, həm də laboratoriyada sintez edilmiş polialkilmetakrilat tipli birləşmələrin funksiyalaşdırılaraq tərkibində fosfor və kükürd atomları olan çoxfunksiyalı aşqarlara çevrilməsi əks olunmuşdur.

III fəsildə sintez edilmiş birləşmələrin neft yağlarının funksional xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Bu fəsildə həm çoxfunksiyalı polialkuilmetakrilat tipli aşqarların neft yağlarının özlülük-temperatur, yuyucu-dispersləyici, antikorroziya və antioksidant xassələrinə təsirinin nəticələri, həm də funksional qrupu olmayan bircə polimerlərin neft yağlarının tərkibində sintetik komponent və özlülük aşqarı kimi tədqiqi istiqamətində aparılmış tədqiqatların nəticələri verilir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

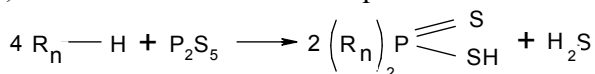
Polialkilmetakrilat tipli polimerlərin funksiyalaşdırılması

PIMA «B-1» polialkilmetakrilatın P_2S_5 -lə reaksiyası müxtəlif α -olefin oliqomerlərinin P_2S_5 -lə qarşılıqlı təsiri misalında geniş tədqiq edilib. İlk növbədə prosesə P_2S_5 -in sərfinin təsiri öyrənilmişdir (şək.1(a)). Reaksiya $190^\circ C$ -də aparılır. Müəyyən edilmişdir ki, P_2S_5 sərfi 8 %-dən 10 %-ə qədər artırıldıqda turşu ədədinin qiyməti artır, sonrakı artım (10%-dən 15 %-ə qədər) turşu ədədinin qiymətinə o qədər də təsir etmir, ancaq məhsulun rəngi tündləşir. Ona görə də P_2S_5 sərfinin 10 %-dən yuxarı olması məqsədəuyğun deyil. Növbəti mərhələdə prosesin nəticələrinə – polialkilmetakrilat məhlulunun P_2S_5 -lə reaksiyasına temperaturun təsiri öyrənilmişdir (şək.1(b)).



Şək.1. Məhsulun qələvi ədədinin P_2S_5 sərfindən (a) və temperaturdan (b), reaksiya müddətinə görə asılılığı

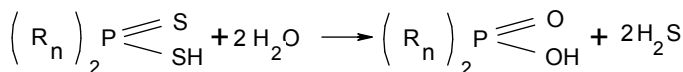
Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun $170^{\circ}C$ -dən $190^{\circ}C$ -yə qədər artırılması turşu ədədinin qiymətinin 25 mqKOH/q-a qədər artmasına səbəb olur. Temperaturun 200° -yə qədər artırılması turşu ədədinin qiymətinin artımına az təsir etsə də, məhsulun rənginin tündləşməsinə səbəb olur. Ona görə də reaksiya temperaturunun $190^{\circ}C$ -dən yuxarı qaldırılması məqsəduyğun deyil. Prosesə reaksiya müddətinin təsirinin öyrənilməsi göstərdi ki, 2 saat ərzində turşu ədədinin qiyməti stabilləşir və sonra artım müşahidə edilmir. Öyrənilən prosesin poliolefinlərlə müqayisəsi göstərdi ki, reaksiya polialkilmetakrilat misalında daha asan gedir, yəni başlanğıc xammalın təbiəti özünü göstərir. Belə ki, poliolefin tipli birləşmələrin P_2S_5 -lə reaksiyası $200 - 230^{\circ}C$ -də, 3 – 4 saat müddətində, P_2S_5 -in 15 – 18 % sərfində aparılır.



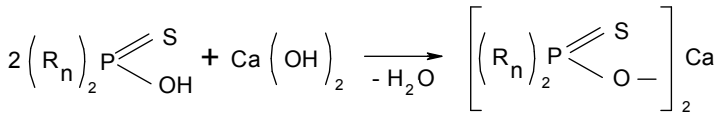
Alınmış dipolialkilditiofosfin turşusu stabil deyil və onu stabilləşdirmək üçün su ilə qaynadılaraq hidrolizə uğradılır, yəni dipolialkilditiofosfin turşusuna çevirməklə stabilləşdirir.



Hidrolizi elə aparmaq olar ki, qeyd edilən turşunun tərkibində olan hər iki kükürd atomu oksigenlə əvəz edilsin:



Hidroliz nisbətən yumşaq şəraitdə – $90 - 95^{\circ}C$ -də, 1 saat müddətində aparılmışdır. Hidroliz məhsulunun neft yağı ilə 1 : 1 nisbətində qarışdırılması və neytrallaşdırılması prosesində neytrallaşdırıcı agent kimi ucuz və xammal ehtiyatları olan $Ca(OH)_2$ -dən (10%) istifadə edilir. Proses $80-135^{\circ}C$ -də aparılır.



Qeyd etmək lazımdır ki, alınacaq aşqarın istismar keyfiyyətləri və qələvi ədədi neytrallaşdırma üçün istifadə edilən metalın təbiəti ilə yanaşı, onun miqdarından da asılıdır, yəni metalın miqdarı artdıqca aşqarın qələvi ədədi və küllülüyü artır. Ona görə də alınacaq aşqarın fiziki-kimyəvi xassələri irəlicədən tənzimlənməlidir ki, ona uyğun reaksiya şəraiti işlənilib hazırlansın.

Fiziki-kimyəvi göstəriciləri metalın təbiətindən asılı olaraq aşağıdakı cədvəldə verilir:

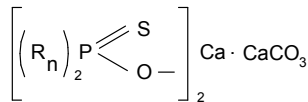
Cədvəl 1

Metallın təbiətindən asılı olaraq tiosfosfatların xassələri (M-6 yağında 30%-li konsentrat)

Göstəricilərin adları	Tiosfosfatlar		
	maqnezium	kalsium	barium
100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s	74,0-91,0	80,4-92,3	85,7-96,1
Qələvi ədədi, mqKOH/q	50,3-52,5	51,8-53,6	56,8-58,3
Sulfat külü, %	10,1-11,2	12,7-14,0	14,6-18,5
Elementlərin miqdarı, %			
fosfor	1,7-1,8	1,9-2,1	2,3-2,8
kükürd	1,6-1,9	1,7-2,0	1,7-2,1
metal	2,0-2,3	2,8-3,1	4,2-4,6

Cədvəldən görünür ki, metallın təbiətindən asılı olaraq alınan aşqarın fiziki-kimyəvi xassələri müəyyən dərəcədə dəyişir, yəni dəyişikliyə əsas səbəb metallın atom kütləsinin qiymətidir.

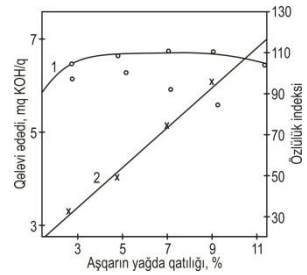
Alınan aşqarın qələvi ədədini artırmağa ehtiyac olarsa, neytrallaşma prosesinin sonunda (135°C-dən sonra 0,5 saat müddətində) mühitə CO₂ verilir (karbonatlaşma) və nəticədə aşağıdakı təxmini tərkibdə dipolialkiltiosfosfin turşusunun qarışıq kalsium duzu alınır.



Sənaye aşqarı olan ПМА-«B-1» konsentratının P₂S₅-lə işlənmə məhsulları əsasında alınmış tiosfosfat tipli aşqar neft yağlarının tərkibində tədqiq edilmişdir (şək.2, 3).



Şəkil 2. Dipoliakiltiofosfinatın qatılığının M-6 yağının özlülük temperatur xassələrinə təsiri



Şəkil 3. Dipoliakiltiofosfinatın qatılığının M-6 yağının qələvi ədədi və özlülük indeksinə təsiri

Şək. 2-dən görünür ki, M-6 yağının tərkibində aşqarın qatılığının artırılması 100°C-də kinematik özlülüğün qiymətinin və özlülük indeksinin artmasına səbəb olur. Məs., M-6 yağında 3,5 % aşqar həll etməklə 100°C-də kinematik özlülüğü 7,8 mm²/s və özlülük indeksinin qiyməti 95 olan yağ almaq olar ki, bu da müasir tələblərə cavab verir (belə yağların özlülük indeksinin qiyməti 93-dən az olmamalıdır). Tədqiqatın növbəti mərhələsində M-6 yağı əsasında alınan sistemin qələvi ədədinin və özlülük indeksinin qiymətinə tədqiq edilən aşqarın qatılığının təsiri öyrənilmişdir (şək. 3).

Şəkil 3-dən görünür ki, aşqarın qatılığının 3%-dən 11%-ə qədər artırılması alınan qatılaşıdırılmış yağın qələvi ədədinin qiymətinin 2-dən 6,8 mq KOH/q-a qədər artmasına səbəb olur. Bu zaman alınan yağın Öİ-nin qiyməti 95-dən (aşqarın qatılığı 3%) 110-a qədər (qatılıq 7-9%) artır. Aşqarın qatılığının sonrakı artımı (11%) isə özlülük indeksinin aşağı düşməsinə səbəb olur və bu da qatılaşıdırılmış yağlar üçün xarakterik haldır. Belə ki, özlülük indeksi yağın özlülüğünün temperaturdan asılılığını xarakterizə edir. Yağın tərkibində polimerin qatılığı nisbətən az olduqda temperatur təsirindən polimer birləşmələr məhlulda istənilən formanı ala bilərlər, yəni molekullar arasında cazibə qüvvəsi o qədər də yüksək olmadığından onlar sərbəst hərəkət edirlər və yağın özlülüğü temperaturdan az asılı olur, özlülük indeksinin qiyməti isə yüksək olur. Polimerin yağda qatılığının artması ilə makromolekullar arasında cazibə qüvvəsi artır, molekulların sərbəstliyini itirir və yağın özlülüğünün temperaturdan asılılığı güclənməyə, özlülük indeksi isə nisbətən azalmağa başlayır.

Sintez edilmiş aşqardan M-6 yağına 5% miqdarında əlavə etdikdə yağın özlülüyü 7,8-8,2 mm²/s, özlülük indeksinin qiyməti isə 104-108 intervalında olur. Bu M-6 yağı əsasında müasir tələblərə cavab verən M-8B tipli sürtkü yağı almağa imkan verir.

Tədqiqatda dipolialkiltiofosfinatın qatılağının M-6 yağının bəzi funksional göstərislərinə təsiri öyrənilmişdir (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Dipolialkiltiofosfinatın qatılağının M-6 yağının bəzi xassələrinə təsiri

Aşqarın qatılığı, %	Kinematik özlülük, mm ² /s		Özlülük indeksi	Alınmış yağın qələvi ədədi, mqKOH/q
	100°C	0°C		
0	6,5	750	90	-
1	7,0	780	94	1,8
3	7,8	810	98	3,4
5	6,5	850	102	4,6

Cədvəldən göründüyü kimi, aşqarın qatılığının artması ilə alınan yağın özlülük-temperatur xassələri yaxşılaşır, qələvi ədədinin qiyməti isə yüksəlir. Sintez edilmiş tiofosfinat, başlanğıc xammal kimi istifadə edilən PIMA B-1 markalı polialkilmetakrilatla müqayisəli tədqiq edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3

Tiofosfinat tipli aşqarın PIMA B-1 markalı polialkilmetakrilatla müqayisəli tədqiqi

Göstəricilər	M-6 yağı + 5%	
	tiofosfinat	PIMA B-1
100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s	7,8	7,6
Özlülük indeksi	96	94
qələvi ədədi, mqKOH/q	5,4	0
Yuyuculuq xassəsi, (QOST 5226-83) ball	0-0,5	5-6
200°C-də termiki destruksiya nəticəsində özlülüynün azalması, %	3,1	7,3

Cədvəldən göründüyü kimi, kimyəvi modifikasiya edilmiş polialkilmetakrilat başlanğıc polimerin qatılaşdırıcılıq qabiliyyətini özündə saxlamaqla, ona çoxfunksiyalı aşqar xassəsi verir və yeni nümunə termiki destruksiyaya qarşı davamlılığına görə PIMA B-1-dən keyli üstündür.

Cədvəl 4-də yeni sintez edilmiş aşqarın (AKİ-612) məlum İXP-388 aşqarı ilə müqayisəsi verilir.

Tiofosfinat tipli aşqarların müqayisəli tədqiqi

Göstəricilərin adları	AKİ-612	İXP-388
100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s	70-120	60-90
Küllülük, %	5	7
Elementlərin miqdarı, %		
maqnezium	1,2	1,5
kükürd	1,9	2,3
fosfor	0,9	1,2
M-6 yağı 5% aşqarla:		
korroziyası, q/m ² (QOST 20502-79)	5	5
yuyuculuq xassəsi, ball (QOST 5226-83)	0,5	9-0,5
yağda həll olması	tam	tam

Cədvəldən göründüyü kimi yeni nümunə əsas funksional xassələrinə görə məlum aşqar olan İXP-388-dən geri qalmır. Ancaq özlülük indeksinin qiymətini artırmağa görə ondan üstündür.

Alınmış aşqar sürtkü kompozisiyasının tərkibində tədqiqi edilmişdir. M-8B₁ markalı sürtkü yağı aşağıdakı aşqarlar əsasında işlənilib hazırlanmışdır: M-6 + 5% İXP-388 + 2,4% İXP-21 + 0,5% AzNİİ + 0,003% PMS 200. Bu kompozisiyada 5% İXP-388 əvəzinə 5% alınmış aşqardan (AKİ-612) istifadə edilmişdir. Tiofosfinat tipli aşqarların müqayisəli tədqiqatı cədvəl 5-də verilir.

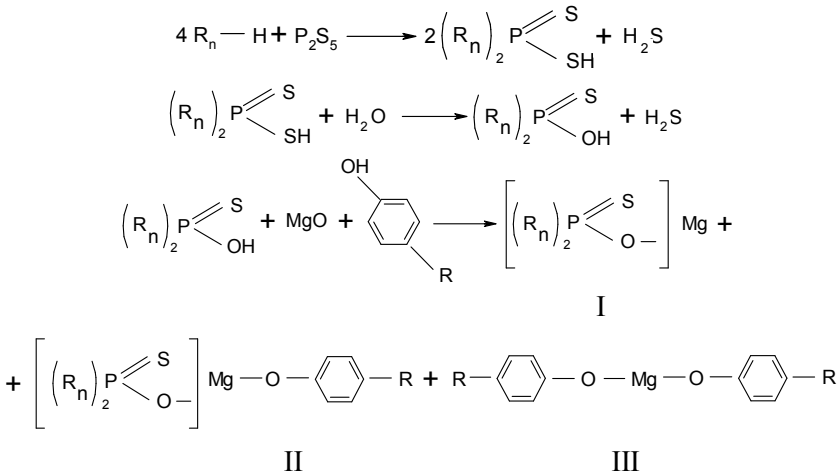
Tiofosfinat tipli aşqarların kompozisiya tərkibində müqayisəli tədqiqi

Göstəricilərin adları	M-8»B-1» yağı	
	İXP-388 əsasında	AKİ-612 əsasında
100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s	7,9	8,3
0°C-də özlülük, mm ² /s	1400	1083
Özlülük indeksi	89	94
Alışma temperaturu, °C	190	210
Qələvi ədədi, mqKOH/q	4,2	4,0
Küllülük, %	0,91	0,87
Yuyuculuq qabiliyyəti (QOST 5226-83), ball	0-0,5	0-0,5
Korroziya (QOST 20502-75), q/m ²	4	3,5

Cədvəldən göründüyü kimi hər iki kompozisiyanın funksional xassələri təxminən eyni səviyyədə olsa da özlülük indeksinin qiymətinə görə AKİ-612 aşqarından istifadə etməklə alınmış kompozisiya üstünlüyə malikdir.

Dipolialkiltiofosfin turşusu ilə alkilfenolun qarışıq duzunun alınması

Bu mərhələdə polialkilmetakrilat tipli, oksidləşməyə qarşı davamlı, çoxfunksiyalı aşqar almaq üçün dipolialkiltiofosfin turşusu alkilfenolla birlikdə neytrallaşdırma reaksiyasına daxil edilmişdir. Prosesə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya qarışığında alkilfenolun miqdarının 30 %-dən 70 %-ə qədər artırılması qələvi ədədinin qiymətinin 2 mqKOH/q-dan 10 mqKOH/q-a qədər artmasına səbəb olur. Alkilfenolun sərfini 50 %-dən az götürdükdə alınan məhsulun qələvi ədədi lazımi qiymətdən aşağı düşür. Ona görə də həm qələvi ədədinin, həm də özlülük indeksinin qiymətinə görə optimal hesab edilə biləcək qatılıq, başlanğıc məhsullar içərisində alkilfenolun miqdarının 50 % olmasıdır. Bu zaman gedən kimyəvi reaksiyaları sxematik olaraq, aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



Göründüyü kimi, proses nəticəsində bir sıra birləşmələrin alınma ehtimalı var, ancaq ən çox ehtimal olunan isə qarışıq duz (II) hesab edilir.

Alınmış aşqarın (AKİ-613) sürtkü yağlarının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqatların nəticələri cədvəl 6-da ümumiləşdirilib.

Cədvəldən göründüyü kimi, neytrallaşdırılma mərhələsində istifadə edilən alkilfenolun miqdarı 5 %-dən 10 %-ə qədər artırıldıqda özlülük indeksinin qiyməti – 90-106-dan 88-100-ə kimi aşağı düşür. Bu da aydındır, yəni alkilfenol qatılaşdırıcı təsirə malik deyil. Müqayisə

üçün yalnız ПМА В-1 əsasında alınmış tiofosfinat və başlanğıc xammalın özü – ПМА В-1 – istifadə edilmişlər.

Cədvəl 6

Qarıxıq tiofosfinat duzunun M-6 yağının özlülük-temperatur xassəsinə təsiri

Aşqarın qatılığı, %	100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s	Özlülük indeksi
5% alkilfenoldan istifadə etməklə alınan aşqar		
3	7,70	90
5	8,25	100
7	9,58	104
10	10,65	106
10% alkilfenol istifadə etməklə alınan aşqar		
3	7,40	88
5	8,10	96
7	9,00	100
ПМА В-1 əsasında alınan aşqar		
3	7,60	94
5	7,98	102
7	9,24	112
ПМА В-1 aşqarı		
3	7,80	94
5	8,40	103
7	10,00	110

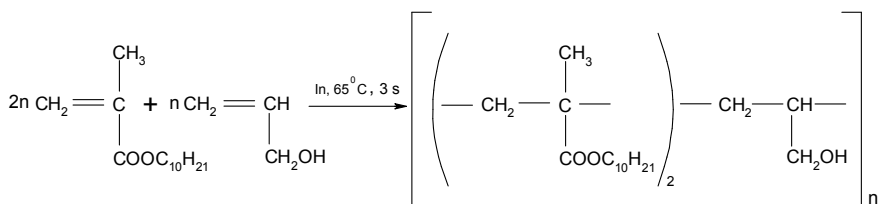
Cədvəldən görüldüyü kimi, qatılaşdırılmış M-6 yağının özlülük-temperatur xassələri arasında kəskin fərq alınmır. İstənilən polimer birləşmədən 5 % miqdarında istifadə etməklə özlülük indeksinin qiyməti 96-103 intervalında olan M-8 tipli baza yağı almaq mümkündür ki, belə yağ da özlülük-temperatur xassələrinə görə müasir tələblərə cavab verir. Sintez edilmiş yeni nümunə oksidləşmə xassəsinə görə məlum aşqarlardan üstündür.

Dipolialkiltiofosfat tipli çoxfunksiyalı aşqarın alınması

Bu prosesinin ilkin mərhələsində desilmetakrilat allil spirti ilə birgə polimerləşdirilir.

Birgə polimerləşmə prosesi benzoil peroksid iştirakı ilə, 65-75°C hədlərində, 3-4 saat müddətində qarışdırılmaqla aparılır. Müxtəlif amillərin birgə polimerləşmə prosesinə təsiri öyrənilərək və aparılan tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirərək, desilmetakrilatın allil spirti

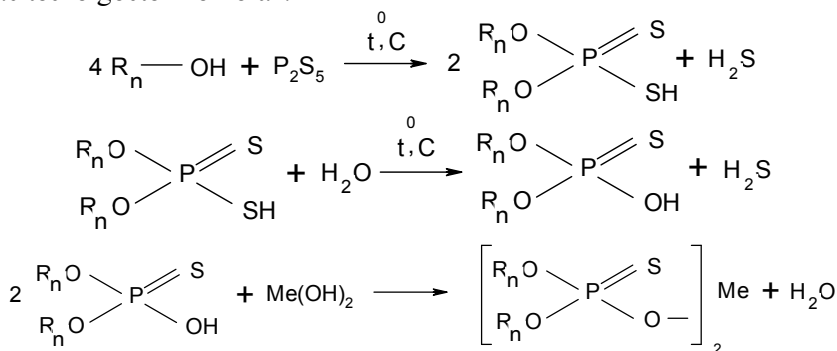
ilə birgə polimerləşməsini, sxematik olaraq, aşağıdakı kimi göstərmək olar:



burada $n=18-24$, birgə polimerin molekul kütləsi isə 9000–12000 hədlərindədir.

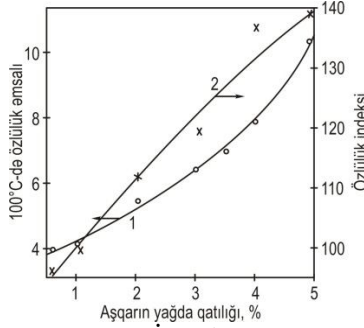
Alınmış birgə polimeri P_2S_5 -lə reaksiyaya daxil edərək, çoxfunksiyalı polimer aşqarlar (AKİ-614) alınmışdır.

Şerti olaraq desilmetakrilat-allil spirti birgə polimerini R_nOH kimi işarə etsək, gedən prosesləri təxmini olaraq aşağıdakı reaksiyalar vasitəsilə göstərmək olar:



Me – ikivalentli metaldır – Mg, Ca, Ba.

Əvvəlcə alınmış aşqarın (AKİ-614) qatılığının H-12A yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri öyrənilmişdir (şək. 4). Şəkildə verilmiş rəqəmlərdən görüldüyü kimi, aşqarın qatılığının artması ilə alınan yağın özlülük-temperatur xassələri yaxşılaşır – özlülük indeksinin qiyməti 90-dan (H-12A yağı) 140-a qədər (5% aşqarla) artır. 100°C -də kinematik özlülüynün qiyməti isə 3,9-dan 10,5 mm^2/s -ə qədər artır. H-12A yağına 4% AKİ-614 aşqarı əlavə etməklə 100°C -də kinematik özlülüynü 8,20 mm^2/s olan və özlülük indeksinin qiymətinə görə müasir tələblərə cavab verən qatılaşdırılmış baza yağı almaq olar - özlülük indeksinin qiyməti 138-dir (normaya görə 100°C -də kinematik özlülüynü 8 mm^2/s olan qatılaşdırılmış yağlar üçün özlülük indeksinin qiyməti 125-dən az olmamalıdır).



Şək. 4. AKİ – 614 aşqarının İ-12A yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri

Göstərilən bircə oliqomer əsasında alınmış dipolialkiltiofosfat tipli aşqarın (AKİ-614) bəzi funksional xassələri İ-12A yağında öyrənilmişdir. Nəticələr cədvəl 7-də verilir. Müqayisə üçün analoji funksiyaya malik sənaye aşqarı DF-1-dən istifadə edilmişdir.

Cədvəl 7

AKİ-614 aşqarının İ-12A yağının bəzi funksional xassələrinə təsiri

Göstəricilərin adları	DF-1 aşqarı	AKİ-614
100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s	-	8,3
Özlülük indeksi	90	147
Korroziya, QOST 20502-75-ə görə, q/m ²	5	5
Yuyuculuq qabiliyyəti, QOST 5226-83-ə görə, ball	1-1,5	0-0,5
Termiki destruksiya zamanı özlülüyn azalması, %	-	4,9

Cədvəldən görüldüyü kimi, İ-12A yağına 4 % AKİ-614 aşqarı əlavə etməklə yüksək yuyucu-dispersləyici və antikorroziya xassələrinə malik yağ almaq mümkündür. Alınmış yağın özlülük indeksinin qiyməti 147-dir və bu göstəriciyə görə müasir tələblərə cavab verir.

Müqayisə üçün ali spirtlər əsasında alınan dialkiltiofosfat tipli aşqardan – DF-1 istifadə edilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, DF-1 özlülük indeksini artırmır və yuyuculuq xassəsinə görə AKİ-614-dən geri qalır. Onu qeyd etmək lazımdır ki, DF-1 transmissiya yağları üçün nəzərdə tutulub. Bizim aldığımız AKİ-614 aşqarı isə motor yağları üçündür. Tətbiq sahəsinə görə belə aşqar məlum deyil, ona görə də müqayisəni kimyəvi quruluş analoqu ilə aparmışıq.

Heksen-1 oliqomerlərinin kimyəvi modifikasiyası yolu ilə neft yağlarına sintetik komponentin alınması

Müasir dövrümüzdə yağların tərkibində oliqomer birləşmələrdən sintetik komponent kimi istifadə etməklə yüksək özlülük indeksinə malik yağlar alınması istiqamətində aparılan tədqiqatlar perspektiv hesab edilir və bu gün istehal edilən və yerüstü texnika üçün nəzərdə tutulmuş yağların çoxu bu üsulla alınır, yəni neft yağları müxtəlif nisbətlərdə α -olefin oliqomerləri ilə qarışdırılır (məs., «Lukoyl» firmasının yağları). Deyilənləri nəzərə alaraq bu məqsədlə heksen-1-indən birgə oliqomerləri sintez edilmişdir. Proses $AlCl_3$ katalizatorunun akvay kompleksini ilə aparılmışdır. Birgə oliqomerləşmə prosesinə temperaturun, monomerlər nisbətini və katalizator sərfinin təsiri öyrənilmişdir. Birgə oliqomerləşmənin nəticələri cədvəl 8-də verilir.

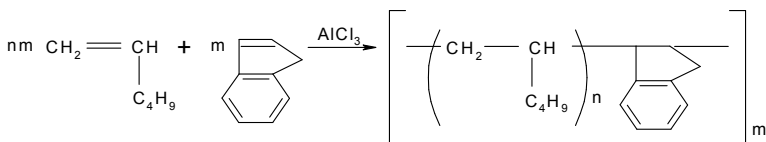
Cədvəl 8

Heksenin (He) indenlə (İn) birgə oliqomerləşməsi

Birgə oliqomerləşmənin şəraiti			Çıxım, %	Birgə oliqomerlərin xarakteristikası	
temperatur, °C	He:İn nisbəti, %	katalizator sərfi, %		100°C-də özlülük, mm ² /s	molekul kütləsi
5	80:20	3	85,4	57,4	840
10	80:20	3	79,4	52,6	800
20	80:20	3	63,2	42,4	700
5	90:10	3	97,2	82,2	1000
10	90:10	3	95,1	72,6	950
10	90:10	2	75,0	63,3	880
20	90:10	3	94,4	53,1	800
40	90:10	3	93,6	41,8	700
5	90:10	1	53,1	48,2	770
5	95:05	3	81,3	54,2	800
20	95:05	1	49,0	45,6	750
20	95:05	3	73,1	42,6	700

Sintez edilmiş birləşmələrin tərkib və quruluşları İQ- və PMR-spektroskopiyaya üsulları ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, heksen-1-in indenlə birgə oliqomerləşməsi zamanı aşağıdakı məhsulların qarışığı alınır: Heksen-1-oliqomeri + heksen-1-indən birgə oliqomeri + oliqoheksenil inden.

Aparılan tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirərək heksen-1-in indenlə birgə oliqomerləşməsinin sxemini və alınan birgə oliqomer üçün təklif edilən təxmini ümumi formulu aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



burada $n = 3 - 10$, $m = 1 - 2$

İnden molekulu özündə aromatik və tsiklik fraqmentləri birləşdirir və onun heksen-1 zəncirinə daxil edilməsi termiki stabilliyi artırır. Digər tərəfdən birgə oliqomerləşmə zamanı yeni $\text{C}_{\text{alif.}} - \text{C}_{\text{karbots.}}$ rabitəsi yaranır ki, bu da $\text{C}_{\text{alif.}} - \text{C}_{\text{alif.}}$ rabitəsinə nisbətən daha möhkəmdir. Deyilənlərdən çıxış edərək, sintez edilmiş oliqomerlərin termiki təsirlərə qarşı davamlılığı tədqiq edilmişdir. Nəticələr cədvəl 9-da verilir.

Cədvəl 9

Sintez edilmiş oliqomerlərin termogravimetrik analizinin nəticələri

Birgə oliqomerlərin xarakteristikası		Kütlə itkisinə uyğun gələn temperatur, °C		
birgə oliqomerəndən manqalarının miqdarı, %	molekul kütləsi	T _{5%}	T _{10%}	T _{50%}
0	700	190	220	300
5	650	210	240	320
10	600	220	250	330
20	550	220	260	340
30	500	225	270	350
10	700	210	240	320
10	800	205	235	310
10	1000	200	230	300

Cədvəldən görüldüyü kimi, birgə oliqomerlərin tərkibində inden manqalarının miqdarının artması termiki stabilliyin da artmasına səbəb olur, molekul kütləsinin (və ya özlülüyün) artması isə termiki stabilliyi azaldır. Məs., birgə oliqomerin tərkibində inden manqalarının 0 %-dən (oliqoheksen) 30 %-ə qədər artması nəticəsində nümunənin T_{10%} kütlə itkisinə uyğun gələn temperatur 220°C-dən 270°C-yə qədər artır. Eyni tərkibdə (10 % inden manqaları) birgə oliqomerin molekul kütləsinin qiyməti 600-dən 1000-ə qədər artanda göstərilən temperatur 250°C-dən 230°C-yə qədər azalır

Heksen-1-inden birgə oliqomerlərinin M-6 yağının tərkibində sintetik komponent kimi tədqiqatının nəticələri cədvəl 10-da verilir. Sintetik komponent kimi molekul kütləsi 1000, inden manqalarının miqdarı 10 % olan birgə oliqomerəndən istifadə edilmişdir.

Heksen-1-indən birgə oliqomerlərinin M-6 yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri

Birgə oliqomerin miqdarı, %	Kinematik özlülük, mm ² /s		Özlülük indeksi	Korroziya q/m ²
	100°C-də	40°C-də		
0	5,8	39,10	80	180
5	6,1	42,30	82	160
10	6,2	44,70	82	100
20	7,0	55,40	93	60
30	8,2	59,10	105	10
40	8,9	63,40	108	4
50	9,2	65,60	110	4

Cədvəldə verilmiş tədqiqat nəticələrindən görünür ki, M-6 yağının tərkibində sintetik komponentin qatılığının artırılması alınan qarışıqın özlülük-temperatur xassələrinin yaxşılaşmasına səbəb olur. 100°C-də kinematik özlülüğü $8 \pm 0,5$ mm²/s olan baza yağı almaq üçün M-6 yağının tərkibində 20-30 % sintetik komponentdən istifadə kifayətdir. Bu zaman M-6 yağının özlülük indeksinin qiyməti 80-dən 93-105-ə qədər artır.

Desilmetakrilatın heksen-1-lə birgə polimerləşməsi

Desilmetakrilatı heksen-1-lə polimerləşdirməkdə məqsəd kimyəvi modifikasiya yolu ilə polialkilmetakriltatlardan ucuz destruktiv təsirlərə qarşı davamlı və nəhayət, proses radikal tərkibində mexanizm üzrə aparıldığından, heksen-1-in homopolimerini saxlamayan, ona görə də monomer manqaları daha müntəzəm yerləşən birgə polimerlər alınacaq. Bu birgə polimerlərin fiziki-mexaniki xassələri məlum birləşmələrə nisbətən daha yüksək olacaq. Belə ki, özlülük aşqarlarının neft yağlarının tərkibində funksional xassələri polimerin molekul kütləsi və tərkibi ilə yanaşı onların molekul kütlə paylanması da çox asılıdır. Bu isə o deməkdir ki, göstərilən problemin, qismən də olsa, həllinə nail olunacaq.

Məlum olduğu kimi, ali α -olefinlər radikal mexanizm üzrə ayrılıqda polimerləşmir, ancaq onların az miqdarı alkilmetakriltatlarla birgə polimerləşməyə daxil edilə bilər.

Desilmetakrilat laboratoriya şəraitində, metakril turşusuna desil spirti ilə təsir etməklə alınmışdır. Onun fiziki-kimyəvi göstəriciləri: $M = 226$, $n_d^{20} = 1,4414$, $d_4^{20} = 0,8765$, qaynama temperaturu – 290°C/760 mm.c.st.

Heksen-1 reaktiv şəklində alınmışdır. Hər iki monomer təzə qovulmuş halda istifadə edilmişdir. İnişiator olaraq azo (bis) izo yağ turşusunun dinitrilindən (DİNİ3) istifadə edilmişdir.

Birgə polimerləşmə reaksiyasına təsir edən amillərin (monomerlər nisbəti, temperatur, reaksiya müddəti) təsiri öyrənilmiş və sintez edilmiş birgə polimerlərin quruluşu İQ- spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiq olunmuşdur.

Əvvəlcə göstərilən birgə polimerlərin İ-12A yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Bunun üçün molekulların kütləsi 10000, heksen-1 məqalarının miqdarı 10 % olan birgə polimerlərdən istifadə edilmişdir. Tədqiqatların nəticələri cədvəl 11-də ümumiləşdirilmişdir.

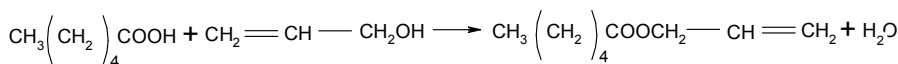
Cədvəl 11

Desilmetakrilat-heksen-1 birgə polimerlərinin İ-12A yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri

Birgə polimerin qatılığı, %	100 ⁰ C-də kinematik özlülük, mm ² /s	Özlülük indeksi
0	3,26	90
0,5	3,96	110
1	5,01	121
3	6,65	130
5	8,26	136
7	9,84	138

Allil kapronatın stirolla birgə polimerinin sintezi

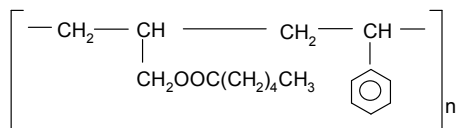
Polimer birləşmələrin fiziki-mexaniki xassələri onların molekulların kütləsinin qiyməti ilə yanaşı, molekulların kütlə paylanması və monomer məqalarının polimer zəncirində növbələnməsindən çox asılıdır. Deyilənlərdən çıxış edərək, özlülük aşqarları sintezində allil monomerlərdən istifadə etməyi qərara aldıq. Allil kapronat məlum efirləşmə metodikası üzrə, kapron turşusuna allil spirti ilə təsir etməklə alınmışdır:



Sintez edilmiş allilkapronat aşağıdakı fiziki-kimyəvi göstəricilərə malikdir: $M = 156$, $n_d^{20} = 1,4208$, $d_4^{20} = 0,9139 \text{ g/sm}^3$

Göstərilən monomerlərin birgə polimerləşməsi radikal mexanizm üzrə, inişiator olaraq azo (bis) izo yağ turşusunun dinitrili (DİNİZ)

iştirakı ilə aparılmışdır. Prosesə təsir edən amillər öyrənilmiş və allilkapronat-stirol birgə polimerləri üçün aşağıdakı ümumi formulu təklif edilmişdir:



burada $n = 12 - 48$

Sintez edilmiş allil-kapronat-stirol birgə polimerləri neft yağlarına özlülük aşqarı kimi tədqiq edilmişlər (cədvəl 12). Bunun üçün molekul kütləsi 10000 olan birgə polimerdən istifadə edilmişdir.

Cədvəl 12

Allil kapronat-stirol birgə polimerlərtinin И-12А yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri

Birgə polimerin qatılığı, %	Qatılaşdırılmış yağın 100°C-də kinematik özlülüüyü, mm ² /s	Qatılaşdırılmış yağın özlülük indeksi
0	3,3	89
0,5	3,9	100
1	4,4	115
2	5,8	130
3	6,7	135
5	8,3	138
7	9,8	138

Cədvəldə göstərilən rəqəmlərdən göründüyü kimi И-12А yağında birgə polimerin qatılığının 0,5%-dən 5%-ə qədər artırılması alınan yağın özlülük indeksinin qiymətinin 100-dən 138-ə qədər yüksəlməsinə səbəb olur. Sintez edilmiş allilkapronat-stirol birgə polimerlərinin molekul kütləsinin qiymətinin И-12А yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. И-12А yağı müxtəlif molekul kütləli birgə polimerlərlə 100°C-də kinematik özlülüüyü 7,5-8,5 mm²/s hədlərində olan baza yağları alınana qədər qatılaşdırılmışdır. Aparılmış tədqiqatların nəticələri cədvəl 13-də ümumiləşdirilmişdir.

Müqayisə üçün sənaye aşqarı olan ПМА «В-2» ilə qatılaşdırılmış И-12А yağının özlülük-temperatur xassələri də cədvəldə verilir. Cədvəldən göründüyü kimi, təcrübi nümunələr, öyrənilən xassələrə görə sənaye aşqarı səviyyəsindədirlər.

Allilkapronat-stirol birgə polimerlərinin molekul kütləsinin qiymətinin И-12А yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri

Xarakteristika			
birgə polimer		qatılaşıdırılmış yağ	
molekul kütləsi	yağda qatılığı, %	100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s	özlülük indeksi
1000	4,0	7,6	136
9000	5,5	7,9	133
8000	6,0	7,8	130
5000	9,0	7,9	128
3000	10,2	7,6	125
Sənaye aşqarı polialkilmetakrilat «B-2»			
10000	4,1	8,1	138

Allilkapronatın butilmetakrilatla birgə polimerləşməsi

Allil monomerlərinin ayrılıqda polimerləşməməsini, butilmetakrilatın ucuz monomer olması və xammal ehtiyatlarına malik olmasını nəzərə alaraq, göstərilən monomerlərin birgə polimerlərinin sintezi və alınan birləşmələrin neft yağlarının tərkibində özlülük aşqarı kimi istifadəsi istiqamətində tədqiqatlar aparmışıq. Birgə polimerləşmə, artıq qeyd etdiyimiz kimi, məlum metodika üzrə aparılmış və prosesə müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmişdir.

İlkin monomerlər qarışığında butilmetakrilatın miqdarının 5-30% miqdarında dəyişməsi alınan birgə polimerin çıxım və molekul kütləsinin artmasına səbəb olur. Bu, butilmetakrilatın radikal polimerləşmədə yüksək reaksiya qabiliyyəti ilə izah edilir. Digər tərəfdən birgə polimerləşməyə cəlb edilmiş monomer cütlərinin ikiqat rabitələrin fəallığı müxtəlif təbiətli əvəzləyicilərin təsirindən dəyişir və fəal monomer az fəal aktiv mərkəz (radikal), az fəal monomer isə fəal aktiv mərkəz yaradır. Ona görə də hər bir monomer digər monomerin əmələ gətirdiyi aktiv mərkəzə birləşməyə meyilli olur.

Nəticədə çıxım dəyişməsə də (95-96,5%) molekul kütləsinin qiyməti 10000-dən 15000-ə qədər artır.

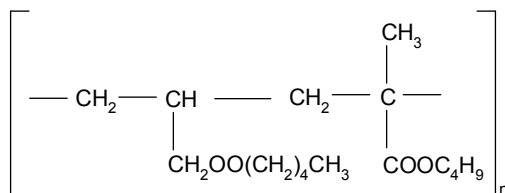
Sintez edilmiş birgə polimerlərin tərkib və quruluşu İQ və PMR - spektroskopiyaya üsulu ilə öyrənilmişdir. İQ-spektrdə stirol (1600 sm⁻¹) və metakrilat (1720 sm⁻¹) fraqmentini xarakterizə edən udulma zolaqları var. Spektrdə həmçinin – CH₂-qruplarına, sayı 4 və daha çox olduqda (700-720 sm⁻¹) və CH₃ qruplarına (1385 sm⁻¹) uyğun gələn udulma zolaqları da var

və bu zolaqlar spirt radikalına və metakrilat manqalarına uyğun gəlir.

PMR–spektrdə də hər iki monomer manqalarına uyğun gələn siqnaqlar müşahidə edilir (6,7; 0,9; 1,1 mln⁻¹).

Müəyyən edilmişdir ki, monomer manqaları müntəzəm növbələnən həqiqi birgə polimerlər alınır. Birgə polimerlərin molekul kütləsi və tərkibi, istifadə sahəsindən asılı olaraq birgə polimerlərə qarşı irəli sürülən konkret tələbatdan asılı olaraq tənzimlənir.

Aparılmış miqdari tədqiqatların nəticələrinə əsasən sintez edilmiş allil kapronat – butilmetakrilat birgə polimeri üçün aşağıdakı ümumi formulu təklif etmək olar:



Burada $n = 30 - 50$

Sintez edilmiş allilkapronatın butilmetakrilatla birgə polimerləri neft yağları üçün özlülük aşqarları kimi tədqiq edilmişlər.

İlk növbədə allilkapronat-butilmetakrilat birgə polimerinin molekul kütləsinin И-12А mineral yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Bunun üçün müxtəlif molekul kütləli (7000- 16000) və eyni tərkibli (butilmetakrilat manqalarının birgə polimerin tərkibində miqdarı – 20%) olan birgə polimerlərlə И-12А yağı 100⁰С-də 8±0,5 mm²/s özlülüynə qədər qatılaşdırılmışdır. Tədqiqatların nəticələri cədvəl 3.14-də verilmişdir.

Cədvəl 3.14

Allilkapronat-butilmetakrilat birgə polimerinin molekul kütləsinin И-12А yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsirinə nəticələri

Birgə polimer		Qatılaşdırılmış yağın xassələri					özlülük indeksi
molekul kütləsi	qatılığı,%	özlülük, mm ² /s					
		100 ⁰ С	40 ⁰ С	0 ⁰ С	-18 ⁰ С	-25 ⁰ С	
7000	10,0	8,0	48,0	360	1700	3700	140
8000	9,0	7,9	37,4	330	1500	3200	146
13000	7,8	8,1	36,6	300	1400	2700	150
14000	6,0	7,9	35,0	290	1300	2600	152
16000	5,4	8,0	33,8	270	1200	2500	156

Tədqiqatımızın növbəti mərhələsi kimi birgə polimerin monomer

tərkibinin qatlaşdırılmış H-12A yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri tədqiq edilmişdir (cədvəl 15).

Cədvəl 15

Allilkapronat-butilmetakrilat birgə polimerlərinin monomer tərkibinin H-12A yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsirinin nəticələri

Birgə polimerin xassələri		Qatılaştırılmış yağın xassələri		
BMAK-ın miqdarı, %	Molekul kütləsi	kinematik özlülük, mm ² /s		özlülük indeksi
		100 ⁰ C	40 ⁰ C	
10	12000	7,86	38,40	148
20	13000	8,40	40,30	152
30	13500	8,46	40,48	156
40	12600	8,10	38,97	150

Bunun üçün molekul kütləsi bir-birinə yaxın olan (12000- 13500) birgə polimerlərlə H-12A yağı 100⁰C-də 8±0,5 mm²/s özlülüyünə qədər qatılaştırılmışdır.

Cədvəl 16

Allilkapronat-butilmetakrilat birgə polimerlərinin qatılığının M-6 yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsirinin nəticələri

Birgə polimerin yağda qatılığı, %	Qatılaştırılmış yağın xassələri		
	kinematik özlülük, mm ² /s		özlülük indeksi
	40 ⁰ C	100 ⁰ C	
0	-	4,92	90
0,5	23,90	5,10	100
1	24,90	5,50	118
3	29,05	6,70	126
5	35,20	8,40	140
7	45,30	11,20	144

Cədvəldən görünür ki, yağın tərkibində birgə polimerin qatılığı artdıqca allilkapronat-butilmetakrilat M-6 yağının özlülük-temperatur xassələri yaxşılaşır və bu hal birgə polimerin yağda qatılığı 5% olana qədər daha intensiv olur. Qatılıq artdıqca isə əksinə, yaxşılaşma müşahidə olunmur. Buna səbəb polimerin sürtkü yağında qatılığının artması nəticəsində molekullarası qarşılıqlı təsirin güclənməsidir. Beləliklə, M-6 yağının tərkibində 5 % birgə polimerdən istifadə etməklə 100⁰C-də kinematik özlülüyü 8±0,5 mm²/s hədlərində olan qatılaştırılmış baza yağları almaq mümkündür.

NƏTİCƏLƏR

1. Sənaye istehsalı olan PIMA-B-1 markalı polialkilmetakrilatın ($M=3000-4000$) P_2S_5 -lə reaksiya məhsulunun ikivalentli metal oksidi və ya hidroksidləri ilə neytrallaşdırılmasından dipolialkiltiofosfat tipli çoxfunksiyalı polimer aşqar alınmışdır. Göstərilmişdir ki, həmin aşqardan 5% miqdarında neft yağlarında həll etməklə yuyucu-dispersləyici və antikorroziya xassələri ilə yanaşı, özlülük-temperatur xassələrinə görə də müasir tələblərə cavb verən yağlar almaq mümkündür.

2. Polialkilmetakrilat tipli çoxfunksiyalı aşqarın termiki təsirlərə qarşı stabilliyini artırmaq məqsədilə P_2S_5 -lə işlənmiş polialkilmetakrilat neytrallaşma reaksiyasına alkilfenolla birgə daxil edilir. Reaksiya qarışığında alkilfenolun miqdarı konkret tələbatdan asılı olaraq müəyyən edilir.

3. Polialkilmetakrilatların P_2S_5 -lə reaksiyasını asanlaşdırmaq məqsədilə ilkin metakrilat əvvəlcə allil spirti ilə birgə polimerləşdirilir, yəni makromolekulda reaksiya mərkəzi yaradılır. Nəticədə P_2S_5 -lə reaksiya $200-210^{\circ}C$ -də deyil (polialkilmetakrilatlarda olduğu kimi) $100-120^{\circ}C$ temperaturda aparılır.

4. Birgə polimerləşmənin kimyəvi modifikasiya üsulu olduğunu nəzərə alaraq və bir molekulda həm α -olefin, həm də metakrilat manqalarını birləşdirmək məqsədindən çıxış edərək desilmetakrilat heksen-1-lə polimerləşməyə daxil edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ilkin monomerlər qarışığında heksen-1-in miqdarını 10-20% intervalında dəyişdirməklə 52-93% çıxımla molekul kütləsi 8000-13000 olan birgə polimerlər almaq mümkündür.

5. Nisbətən yüksək molekul kütləsinə malik özlülük aşqarlarının destruktiv təsirlərə qarşı az davamlı olduğunu nəzərə alaraq, neft yağlarının özlülük-temperatur xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün kiçik molekul kütləsinə malik heksen-1-indən birgə oliqomerləri (sintetik komponent) sintez edilmişdir. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş birgə oliqomerlərin 10-30% miqdarında H-12A və M-6 yağlarının tərkibində istifadə etməklə özlülük indeksinin qiyməti 96-194 intervalında olan baza yağları almaq olar. Oliqomerin tərkibində olan inden manqaları ona oksidləşməyə qarşı stabilliklə yanaşı antikorroziya xassəsi də verir.

6. Özlülük aşqarları sintezində istifadə edilən monomerlərin çeşidini və xammal ehtiyatını artırmaq məqsədilə və mürəkkəb efir tipli polimerlərin yağların özlülük-temperatur xassələrini, poliolefin tipli polimerlərə nisbətən daha yüksək səviyyədə yaxşılaşdırmasını nəzərə

alaraq, allil monomerlərindən istifadə etməklə özlülük aşqarları alınması istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır. Allilkapronatın stirola radikal mexanizm üzrə, birgə polimerləşməsi nəticəsində molekul kütləsi 3000-11000 intervalında olan, 53,1-96,4% çıxımla birgə polimerlər alınmışdır. Stirol manqalarının miqdarı tələbatdan asılı olaraq 50-30% arasında dəyişdirilir. Göstərilən birgə polimerdən И-12А yağının tərkibində 3-5% miqdarında istifadə özlülük indeksi 135-138 olan baza yağı almaq olar.

7. Allilkapronat-stirol birgə polimerlərinin həm yağ məhlulunda, həm də derivatoqrafik üsulla (kütlədə) termiki destruksimyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, molekul kütləsinin artması polimerin termiki stabilliyini azaldır, makromolekulun tərkibində stirol manqalarının miqdarının artması isə termiki stabilliyi artırır, yəni aromatik fraqmentlərini miqdarı vasitəsilə polimerlər birləşmənin termiki stabilliyi tənzimləyə bilər. Yeni nümunə özlülük indeksini artırmaq qabiliyyətinə görə məlum aşqarlarla eyni səviyyədə olub, termiki təsirlərə qarşı onlardan 1,5-1,7 dəfə üstüdürlər.

8. Allil monomerlərinin ayrılıqda polimerləşə bilmədiklərini və butilmetakrilatın xammal ehtiyatları olmasını nəzərə alaraq. Allilkapronatın 50% mol butilmetakrilatla birgə polimerləşməsi aparılmış və 92-96% çıxımla, molekul kütləsi 10000-12000 intervalında olan birgə polimerlər alınmışdır. Alınmış birləşmələr neft yağlarına özlülük aşqarları kimi tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, yeni nümunələr yağların özlülük indeksini artırmağa görə məlum özlülük aşqarları səviyyəsində olub, destruktiv təsirlərə qarşı davamlılığına görə onlardan üstüdürlər. Bu da iki müxtəlif təbiətli monomer manqalarının bir molekulda birləşməsinin, yəni kimyəvi modifikasiyanın nəticəsi kimi izah edilə bilər.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir.

1. Ə.İ.Əhmədov, E.İ. Məmmədov, Q.B.Qurbanov, S.T.Mehdiyeva Funksiyalaşdırılmış polialkilmetakrilatlar çoxfunksiyalı aşqarlar kimi. Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. Məruzələrin tezisləri, Bakı, 2012, s.33
2. Ахмедов А.И., Мехтиева С.Т., Гамидова Д.Ш., Гасанова Э.И. Химически модифицированные олигомеры 4-метилпентена-1 в получении высокоиндексных масел, Тезисы XXVI Международной конференции Реактив-2012, Минск, 2-4 октябрь, с.99

3. Ə.İ.Əhmədov, S.T.Mehdiyeva, C.Ş.Həmidova, E.İ.Həsənova Kalsium-dipolialkiltiofosfat neft yağlarına çoxfunksiyalı aşqar kimi. Monomerlər və polimerlər kimyasının problemləri, II Respublika Elmi Konfransının materialları, 2012, 31 oktyabr-01 noyabr, s.130
4. Ахмедов А.И., Гамидова Д.Ш., Мехтиева С.Т. Синтез диполиалкилтиофосфатов – полифункциональных присадок к моторным маслам // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, №12, с.42-44
5. Mehdiyeva S.T., Əhmədov Ə.İ, Məmmədov E.İ. Heksen-1-inden birgə oliqomerlərinin sintezi və neft yağlarına sintetik komponent kimi tədqiqi // Az. Kimya jurnalı, 2012, №4, s.88-94
6. Ахмедов А.И., Мехтиева С.Т., Гасанова Э.И. смешанная соль диполиалкилтиофосфиновой кислоты и алкилфенола в качестве полифункциональной присадки // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013, №1, с.34-36
7. Мехтиева С.Т., Ахмедов А.И., Гасанова Э.И. Синтез соолигомеров гексена-1 с инденом и исследование их в качестве синтетического компонента к нефтяным маслам // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013, №1, с.37-39
8. Ахмедов А.И., Гамидова Д.Ш., Мехтиева С.Т. Синтез сополимеров аллилкапроната со стиром и исследование их в качестве вязкостных присадок // Журнал прикладной химии, 2013, т.86.Вып.6, с.998-1000
9. Mehdiyeva S.T., Əhmədov Ə.İ, Məmmədov E.İ. P və S tərkibli polialkilmetakrilat tipli aiqarların alınması // Az. Neft təsərrüfatı, 2013, №2, s.39-42
10. Mehdiyeva S.T., Əhmədov Ə.İ, Məmmədov E.İ., Qurbanov Q.B. Çoxfunksiyalı polialkilmetakrilat tipli aşqarın neft yağlarının tərkibində tədqiqi // Az. Neft təsərrüfatı, 2013, №5, s.54-57

РЕЗЮМЕ

Самира Тофик кызы Мехтиева

Синтез и исследование полимерных присадок на основе $C_6 - C_{10}$ – алкилметакрилатов, α -олефинов и сложных аллиловых эфиров

2314.01 Нефтехимия

Диссертация посвящена синтезу фосфор – и серосодержащих полиалкилметакрилатов, а также сополимеров как децилметакрилата, так и аллил капроната.

С целью получения элементсодержащих полиалкилметакрилатов, относительно низкомолекулярный полиалкилметакрилат марки ПМА – В-1, который имеет производство, подвергается реакции фосфоросернения взаимодействием с P_2S_5 и продукты реакции подвергаются нейтрализации оксидами или гидроксидами двух валентных металлов как в отдельности, так и в смеси с промышленным алкилфенолом. В результате получают полимерные многофункциональные присадки, улучшающие детергентно-диспергирующие, антикоррозионные, антиокислительные и вязкостно-температурные свойства нефтяных масел.

С целью облегчения проведения реакции фосфоросернения в качестве исходного сырья используется сополимер децилметакрилата с аллиловым спиртом. В результате указанная реакция идет при температуре $110-120^\circ C$ вместо $210-220^\circ C$. Двойной сополимеризацией аллилкапроната со стиролом и бутилметакрилатом синтезированы сополимеры с регулярной структурой, которые могут быть использованы в качестве вязкостных присадок к нефтяным маслам.

Аллиловые мономеры в отдельности не полимеризуются, но вступают в сополимеризацию с виниловыми мономерами. В результате происходит химическая модификация структуры синтезированных соединений, что позволяет с их использованием разрабатывать загущенные базовые масла, отвечающие современным требованиям.

Сравнительные исследования синтезированных сополимеров в качестве вязкостных присадок с известными присадками, что по устойчивости к термической деструкции новые образцы в 1,5-1,7 раз более устойчивы, чем известные.

Привлечение аллиловых мономеров в синтез вязкостных присадок позволяет расширить сырьевые ресурсы и ассортимент мономеров, используемых для указанной цели.

SUMMARY

Synthesis and Investigations of Polymeric Additives on the Base of C₆-C₁₀ – alkylmethacrylates, α – Olefines and Compound Allyl Esters

S.T.Mechtiyeva

2314.01. Petrochemistry

Dissertation is devoted to the synthesis of phosphor and sulfur containing polyalkylmethacrylates and copolymers as decylmethacrylate and so as decylmethacrylate and allylm capronate also.

For preparation of element containing polyalkylmethacrylates and relatively low molecular polyalkylacrylate PMA –B – 1 which is used in industry under goes to reaction of phosphosulfuration by interaction with P₂S₅. Reaction products under go to neutralization by oxide or hydroxide of divalent metals as separately and as in the mixture with industrial alkylphenol: In consequence polymeric, multifunctional additives improving detergent-dispersant, anticorrosive, antioxidative and viscous-temperature properties of petroleum oils were obtained.

In order to make easeier conduction of the reaction of phosphorsulfuration as raw material is used copolymer of decylethacrylate with allyl alcohol. This reaction takes place at temperature 110- 120⁰ C instead of 210-220⁰C. By double copolymerization of allyl capronatre with styrene and butylmethacrylate were synthesized copolymers with regular structure which can be used as viscous additive to petroleum oils having high stability to thermal influences.

Allyl monomers separately does not take polumerization but interact into copolymerization with vinyl monomers.

In consequence chemical modification of the structure of synthesized compounds takes place and it allow to develop saturated basic oils answering the contempororary requirements.

The comparative investigations of the synthesized copolymers as viscous additives have shown that the new samples have more stability to thermal destruction thanknown additives by 1,5 – 1,7 times.

The use of allyl monomers in the synthesis of viscous additives allows to widen the assortment of monomers for the necessary purposes.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ им.
академика Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА

На правах рукописи

САМИРА ТОФИК кызы МЕХТИЕВА

**Синтез и исследование полимерных присадок
на основе $C_6 - C_{10}$ – алкилметакрилатов,
 α -олефинов и сложных аллиловых эфиров**

Специальность: 2314.01 - Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии**

Баку - 2015