

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK M.F.NAĞİYEV adına KİMYA PROBLEMLƏRİ
İNSTITUTU**

Əlyazması hüququnda

TƏRANƏ ƏLİ QIZI POLADOVA

**ALİFATİK AMİNLƏR VƏ AMİNOSPİRTLƏR ƏSASINDA ALINAN
AMMONİUM DUZLARININ VƏ POLİELEKTROLİTLƏRİN
İŞTİRAKİ İLƏ SƏTHİ–AKTİV KOMPLEKSLƏRİN SİNTEZİ VƏ
XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 2304.01–Makromolekullar kimyası

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

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

Bakı – 2013

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru, professor

Z.H.Əsədov

Rəsmi opponentlər:

kimya elmləri doktoru, professor

kimya elmləri doktoru, professor

B.Ə.Məmmədov

M.C.İbrahimova

Aparıcı təşkilat:

AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu,
“Polimer aşqarları” laboratoriyası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “25” 10 2013-cü il saat 10⁰⁰ -da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 29

e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Dissertasiya işi ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “ ” 2013-cü il tarixdə göndərilmişdir.

**D 01.021 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.**

S.A.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Problemin aktuallığı. Su hövzələrinin çirklənməsi dedikdə, ona daxil olan zərərli maddələrin təsiri nəticəsində onun biosfer funksiyalarının və iqtisadi əhəmiyyətinin aşağı düşməsi başa düşülür.

Suların əsas çirkləndirici mənbələrindən biri neft və neft məhsullarıdır. Suyun neftlə çirklənməsi təbii yolla (neft yataqları yerləşən ərazilərdən təbii sızma yolu ilə) baş verə bilər. Lakin əsas çirklənmə mənbələri insan fəaliyyəti ilə, yəni neftçıxarma, neftin nəqli, neftin emalı və onun yanacaq və sənaye xammalı kimi istifadə edilməsi ilə əlaqədardır. Ən çox çirklənmə neftin su nəqliyyatı vasitəsi ilə daşınması zamanı baş verir. Belə ki, dünyada çıxarılan neftin yarısı tankerlərdə daşınır və nəticədə dənizlərə hər il 2 milyon tona qədər ağır neft məhsulları, sürtkü yağları və s. tökülür.

Su hövzələrinə düşən neft və neft məhsulları müxtəlif çevrilmələrə məruz qalırlar. Aşağı temperaturda qaynayan komponentlər atmosferin suyun səthinə yaxın hissəsində yayılırlar.

Su hövzələrinin səthində neft və neft məhsullarının suda, suyun neftdə emulsiyasından ibarət neft təbəqəsi əmələ gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, neft su ilə möhkəm emulsiya əmələ gətirir. Neftin suyun səthində əmələ gətirdiyi təbəqə su hövzəsi ilə atmosfer arasındakı oksigen və enerji mübadiləsini pozur, atmosferlə əlaqənin kəsilməsinə səbəb olur. Suyun dərin qatlarına keçən günəş enerjisinin miqdarını azaldır, suyun buxarlanmasını 60% aşağı salır. Dənizdə biokimyəvi proseslər, atmosfərə oksigen verən əsas mənbələrdən biri olan fitoplanktonun fəaliyyəti pozulur. Suyun üst təbəqələrində inkişaf edən mayalanmamış balıq kürüləri məhv olur.

Neft və neft məhsulları ilə çirklənmə bu qədər təhlükəli olduğu üçün su hövzələrinin bu maddələrdən təmizlənməsi çox vacibdir.

Neftlə çirklənmiş suların təmizlənmə üsulları öz mürəkkəbliyi ilə fərqlənir. Qalın neft təbəqəsi su mühitindən ənənəvi mexaniki üsullarla (sorbentlərlə, bərkidicilərlə) kənarlaşdırılır. Lakin nazik neft təbəqəsini bu üsulla təmizləmək mümkün olmur. Bu cür neft təbəqəsinin su səthindən kənarlaşdırılması üçün xüsusi kimyəvi tərkibli, neftiyyəci və neftdispersləyici reagentlərdən istifadə olunur.

Aydındır ki, belə reagentlərin, o cümlədən onların polimer mənşəli yeni effektiv nümunələrinin, yəni səthi-aktiv ion maye duzlarının polielektrolit təbiətli akrilat tipli polimerlərlə komplekslərinin alınması və tədqiqi ətraf mühitin qorunmasında və təbiətin ekoloji balansının sabit saxlanmasında çox böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Səthi-aktiv ion mayələrinin polimer daşıyıcılara calaq olunması istiqamətində elmi araşdırmalardan da məlum olur ki, bu sahədə ədəbiyyat göstəriciləri çox azdır. İon-maye tipli duzların bəzi nümayəndələri akril

turşusunun (AT) natrium (və ya kalium) akrilatla birgə polimerləri ilə kompleksləşə bilər. Alınmış polimer komplekslərində bir sıra hallarda ilkin ion-maye növlü maddələrə nəzərən daha yüksək neftyiğma və neftdispersləmə göstəriciləri qeydə alınmışdır. Polimer matrisa kimi əsasən natrium hidrokسيدlə bu və ya digər dərəcədə neytrallaşmış poliakril turşusunun (PAT) götürülməsi planlaşdırılmışdır. Alınan polimer-ion mayesi komplekslərinin səthi aktivlik göstəricilərinin təyini, reagentin təsir müddətinin daha da yüksəldilməsi, neftyiğma-neftdispersləmə xassələrinin geniş şəkildə tədqiqi mühüm əhəmiyyət kəsb edir və dissertasiya işi bu mövzuya həsr olunduğu üçün aktualdır.

Tədqiqat işinin məqsədi oktadesilamin, polietilenpoliamin (PEPA) və dietanolamin kimi üzvi əsasların və alkilhalogenidlərin kvaternizasiya reaksiyasından alınan ion-maye tipli duzların qeyri-üzvi əsasla qismən (və ya tam) neytrallaşdırılmış poli(met)akril turşusu [P(M)AT] kimi polielektrolit nümunələri ilə səthi-aktiv komplekslərinin sintezi və tədqiqidir. Bu polimer komplekslərin əsas fiziki-kimyəvi göstəricilərinin, xüsusilə səthi aktivlik parametrlərinin təyini, həmin komplekslərin neftyiğıcılıq və neftdispersləmə xassələrinin ətraflı şəkildə tədqiq edilməsi, P(M)AT və PEPA əsasında alınan polimer təbiətli reagentlərin torpağın eroziyasının qarşısını almaq məqsədi ilə strukturlaşdırma qabiliyyətinin öyrənilməsi də qarşıya qoyulan məqsədlər sırasına daxildir.

İşin elmi yeniliyi. İşdə ilk dəfə:

- alkiloktadesilammonium duzları və NaOH-la 50% neytrallaşdırılmış PAT əsasında polimer komplekslər sintez edilmiş və fiziki-kimyəvi göstəricilərlə xarakterizə edilmiş, səthi-aktivlik parametrləri təyin edilmiş, quruluş və tərkibləri İQ- spektroskopiya üsulları ilə identifikasiya edilmişdir;

- etanolaminlərin alkilhalogenidlərlə duzları və NaOH-la 25, 50, 75 və 100% neytrallaşdırılmış [P(M)AT] əsasında polimer komplekslər alınmış və mühüm fiziki-kimyəvi göstəricilərlə, o cümlədən səthi-aktivlik üçün səciyyəvi olan parametrlərlə xarakterizə edilmiş, quruluş və tərkibləri İQ- spektroskopiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir;

- PEPA-nın alkilhalogenidlərlə duzları və NaOH-la 50 və 100% neytrallaşdırılmış P(M)AT [NP(M)AT] əsasında polimer komplekslər alınmış və əsas fiziki-kimyəvi göstəricilərlə, eləcə də səthi-aktivliyi xarakterizə edən parametrlərlə səciyyələndirilmiş, quruluş və tərkibləri İQ- spektroskopiya üsulu ilə identifikasiya edilmişdir;

- sintez edilmiş polimer komplekslərin yüksək səthi aktivliyə malik olmaları müəyyən edilmişdir;

- sintez edilmiş dördlü duzların, eləcə də onların polimer komplekslərinin müxtəlif suların (distillə, içməli, dəniz və lay suyu) səthindən nazik neft

təbəqələrini kənar etmək xassələri müqayisəli şəkildə ətraflı tədqiq edilmiş və bu birləşmələrin yüksək neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinə malik olması aşkar edilmişdir;

– alınmış polimer komplekslərin neftiyyəmə və neftdispersləmə xassəsinə müxtəlif amillərin təsiri də (neftin təbiəti, sülardakı ayrı-ayrı ionların təsiri, neftin “köhnəlməsi”, neft təbəqəsinin qalınlığı və s) ətraflı öyrənilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, NPAT-ın etanolaminlərin alkilhalogenidlərlə duzları, NPAT-ın oktadesilaminin alkilhalogenidlərlə duzları və NPAT-ın PEPA-nın alkilhalogenidlərlə duzları ilə polimer mənşəli səthi-aktiv komplekslər yüksək neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinə malik olaraq su səthindən nazik neft təbəqəsini kənar etməklə yanaşı bu komplekslərin bir neçə nümayəndəsi torpağın deqradasiyasının qarşısını almaqla ekoloji baxımdan çox əhəmiyyətli dir. Sintez edilmiş reagentlərin neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinin AMEA NKPI-dəki tədqiqatın nəticələri “Neft–qaz elmi–tədqiqat layihə” İnstitutunda, həmçinin torpağın deqradasiyasının qarşısını almaq üçün AMEA NKPI-dəki tədqiqatların nəticələri AMEA-nın “Torpaqsünaslıq və Aqrokimya” İnstitutunda uğurlu laboratoriya sınaqları ilə təsdiq edilmişdir.

Dərc olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın məzmununa aid materiallar 14 elmi əsərdə dərc edilmişdir. Onlardan 6-sı xarici və respublika miqyaslı elmi jurnallarda nəşr edilmiş məqalələrdir. 5-i məruzələrin tezisləri, 3-ü konfrans materiallarıdır. Məqalələr “Journal of Molecular Liquids” (ABŞ), “Materials Research Innovations” (ABŞ), “Нефтепереработка и нефтехимия” (Moskva), “Neft-kimya və neft emalı prosesləri”, “Azərbaycan Kimya Jurnalı”, “Azərbaycan Texniki Universiteti, Fundamental elmlər” jurnallarında dərc edilmişdir.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işi üzrə materiallar ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV və V Respublika Elmi Konfransına (Bakı, 2010 və 2011), Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Doktorantlarının Elmi Konfransına (Bakı, 2010 və 2011-plenar məruzə), “Xəzər: Ətraf Mühit üçün Texnologiyalar” Beynəlxalq Ətraf Mühit Sərgisinin çərçivəsində Ətraf Mühit Texnologiyaları və Yaşıl İqtisadiyyat İmkanları Konfransına (Bakı, 2011-plenar məruzə), “Gənc Alimlərin I Elm Festivalı” Çərçivəsində Keçirilmiş Elmi Konfransına (Bakı, 2011), akademik T.N.Şaxtaxtinskini 85-illik Yubileyinə Həsr Olunmuş Respublika Elmi Konfransına (Bakı, 2011), akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi Konfransına (Bakı, 2012), SDU-nun 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” II Respublika Elmi Konfransına (Sumqayıt, 2012) təqdim olunmuş və məruzə edilmişdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya giriş, ədəbiyyat xülasəsi (I fəsil), təcrübə hissə və alınan nəticələrin təhlili (II, III və IV fəsillər), ümümləşdirilmiş nəticələr, 220 adda ədəbiyyat siyahısından və əlavələrdən ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi 45 şəkil və 26 cədvəl olmaqla kompüterdə yığılmış 159 səhifədir.

Dissertasiya işinin **girişində** mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar və dərc olunmuş işlər və onların aprobasiyası öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsildə verilən ədəbiyyat icmalında yeni polimer-SAM tipli polimer komplekslərin neftiyyəyici və neftdispersləyici reagentlər kimi sintezi və tədqiqi perspektivləri təhlil edilmişdir. Bu təhlil əsasən ədəbiyyat icmalının sonunda qoyulan məqsədlə əlaqədar həll olunan məsələlər müəyyənəşdirilmişdir.

İkinci fəsildə ilkin maddələrin hazır edilməsi, polimerləşmə, birgə polimerləşmə və birgə polimerlərin oksipropilləşmə reaksiyalarının aparılma metodikası, polietilenpoliaminin propilen oksidi ilə oksipropilləşmə reaksiyası üçün kinetik ölçmələrin aparılması metodikası, torpaq modelindən suyun süzülmə sürətini hesablama metodikası, potensiometrik titrləmə vasitəsilə turşuluq göstəricisinin (pK_a^0) təyini metodikası metodikası, su-kerosin və su-hava sərhədində səthi gərilmənin təyini metodikası, yeni sintez edilmiş maddələrin tərkibi və strukturunun identifikasiyası, alınmış məhsulların neftiyyəyici və neftdispersləmə sınaqlarının keçirilmə metodikaları təsvir edilmişdir.

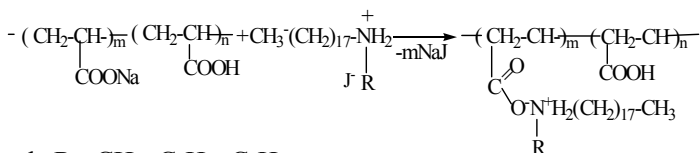
Üçüncü fəsildə PAT və PMAT əsasında polimer-səthi-aktiv maddə komplekslərinin, yəni PAT-alkiloktadesilammonium halogenid duzları komplekslərinin, PAT və etanolaminlərin alkilhalogenidlərlə ammonium duzları əsasında komplekslərin və PAT və PEPA-nın alkil halogenidlərlə duzları əsasında komplekslərin alınması və xassələrinə həsr olunmuşdur. Bu polimer komplekslərin identifikasiyası, fiziki-kimyəvi xarakteristikaları, neftiyyəyici və neftdispersləmə xassələri təsvir olunur.

Dördüncü fəsildə torpağın eroziyasının zəiflədilməsi üçün yeni akrilat tipli polimerlərin və onların komplekslərinin alınması və tədqiqi sahəsində dünyada görülən işlərin müqayisəli təhlili, AT və metakril turşusu (MAT), PEPA və propilen oksidi (PO) əsasında birgə polimerlərin və polimer komplekslərin sintezi və onların torpağın eroziyasını zəiflətmə xassələrinin tədqiqi işləri aparılmışdır. PEPA-nın PO ilə oksipropilləşməsi reaksiyasının kinetikasının qanunauyğunluqları təsvir edilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

PAT-ın alkiloktadesilammonium halogenid duzları ilə komplekslərinin alınması və tədqiqi

NPAT-50 ilə polimer komplekslər almaq üçün oktadesilaminin bir neçə alkilhalogenidlə əmələ gətirdiyi duzlardan istifadə edilmişdir. Metiloktadesilammonium yodid (MODAY), butiloktadesilammonium yodid (BODAY) və heptiloktadesilammonium yodid (HODAY) müxtəlif qatılıqlarında etil spirtihava sərhədində səthi gərilmə əmsalı təyin edilmişdir. Alınan nəticələrdən belə bir fikrə gəlmək olar ki, alkilyodiddə alkil zəncirinin uzunluğunun C₁-dən C₇-ə qədər artması oktadesilaminin bu birləşmələrlə qarşılıqlı təsirindən alınan ammonium duzlarının səthi aktivliyini artırır. Sintez olunmuş MODAY, butiloktadesilammonium yodid (BODAY) və HODAY duzlarının NPAT-50 ilə qarşılıqlı təsirdən polimer komplekslər alınmışdır:



burada R – CH₃; C₄H₉; C₇H₁₅

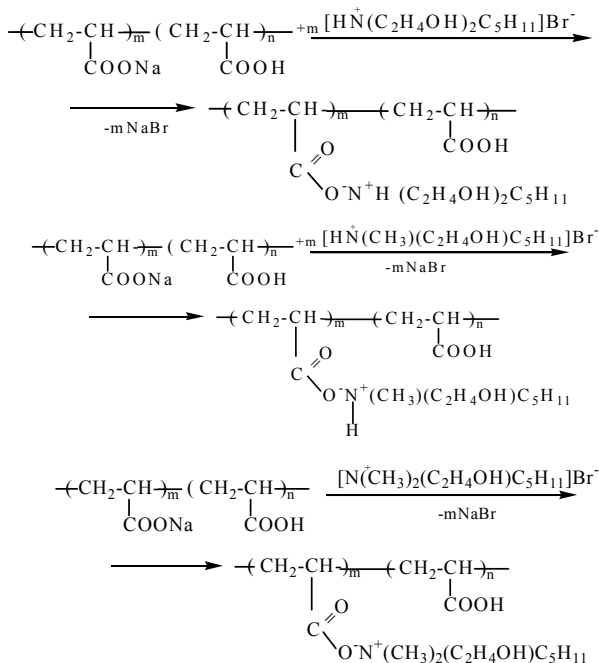
Reaksiya natrium karboksilat qrupları ilə MODAY, BODAY və HODAY–ın 1:1-ə mol nisbətində otaq temperaturunda intensiv qarışdırılma yolu ilə aparılmışdır. Reaksiya bir neçə dəqiqə ərzində tam başa çatır. Son məhsul etil spirtində yuyularaq NaJ duzundan təmizlənir və 30–40 °C temperaturda qurudulur. Alınmış yeni polimer komplekslər açıq–sarı rəngli bərk maddələrdir və asanlıqla əzilərək toz halına düşür. Alınmış yeni polimer komplekslər suda həll olurlar. Bu polimer komplekslərin FT– İR, Spektrum BX cihazında İQ–spektrləri çəkilmişdir.

Bu polimer komplekslərin dörd cür müxtəlif tərkibli suda (içməli, distillə suyu, dəniz suyu və Qala suyu) və müxtəlif neftlərə qarşı (Ramana, Günəşli, Neft Daşları, 28 May, Dübəndi neftləri) neftıyğma və neftdispersləmə xassələri tədqiq edilmişdir. Polimer komplekslərin hamısı yaxşı neftıyğma qabiliyyəti ilə xarakterizə oluna bilər. Məsələn, BODAY duzunun polimer kompleksinin neftıyğma nəticələri distillə suyunda K_{maks}=49.7, içməli suda K_{maks}=60.9, dəniz suyunda K_{maks}=40.5, Qala lay suyunda K_{maks}=60.8 göstəricisi ilə xarakterizə olunur.

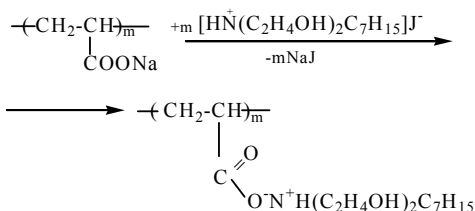
PAT-ın etanolaminlərin alkilhalogenidlərlə ammonium duzları ilə komplekslərinin alınması və tədqiqi

NPAT-50-nin amildietilolammonium bromid, amilmetiletilolammonium bromid və amildimetiletilolammonium bromid duzları ilə qarşılıqlı təsir

reaksiyaları aparılmışdır. Duzlar natrium karboksilat manqaları ilə ekvimolyar nisbətdə əlavə edilmişdir. Neytrallaşma dərəcəsiindən asılı olaraq, alınan son komplekslərin rəngi açıq-qəhvəyidən tünd qəhvəyiyə qədər dəyişir. Son məhsullar bircinsdir. Aparılmış kimyəvi çevrilmələr aşağıdakı kimi sxematik təsvir oluna bilər:



PAT-ın NaOH ilə 100% neytrallaşdırılma məhsulunun heptildietilolammonium yodid (HpDEAY) duzu ilə də qarşılıqlı təsir reaksiyası aparılmışdır:

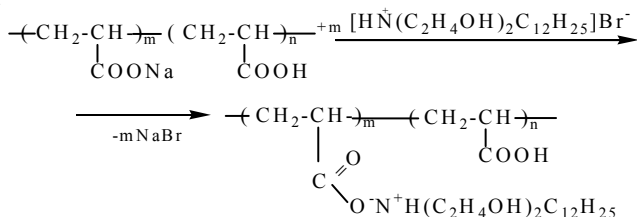


Sintez edilmiş HpDEAY duzunun NPAT-50 ilə polimer kompleksinin quruluşu İQ- spektroskopiyaya üsulu vasitəsi ilə identifikasiya olunmuşdur.

Müxtəlif neytrallaşma dərəcəli NPAT-ın desildietilolammonium bromid DDEAB duzu ilə qarşılıqlı təsirindən polimer komplekslər alınmışdır. NPAT-50 ilə bu duzun polimer kompleksində su-hava sərhədində (20°C) səthi

gərilmənin qiyməti $\sigma=54.4$ mN/m (reagentsiz halda 72.5 mN/m) olmuşdur. Alınmış kompleksin neftiyyəmə və dispersləmə qabiliyyəti öyrənilmişdir. İçməli suda $K_{maks}=40.5$, distillə suyunda $K_{maks}=10.1$, dəniz suyunda $K_{maks}=24.3$ olmuşdur. NPAT-25 ilə bu duzun polimer kompleksi güclü neftiyyəçilik xassəsi göstərir. Neftiyyəmə əmsalı dəniz suyunda $K_{maks}=60.2$ və içməli suda $K_{maks}=105.9$ ilə xarakterizə olunur. NPAT-75-in DDEAB duzu ilə polimer kompleksi isə demək olar ki bütün sularda güclü disperqatordur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, PAT matrisasında DDEAB dördlü duzunun kompleksləşmiş miqdarı artdıqca (25%-dən 75%-ə qədər) polimer kompleksin neftiyyəçilik qabiliyyəti tədricən neftdispersləmə xassələri ilə əvəz olunur.

NaOH-la 4:1, 2:1 və 4:3 mol nisbətində neytrallaşdırılma məhsulları ilə (DDDEAB: natrium karboksilat fraqmenti=1:1 mol) qarşılıqlı təsir reaksiyası da həyata keçirilmişdir. Reaksiyanı sxematik olaraq belə göstərmək mümkündür:



burada $m:n=1:3$; $1:1$ və $3:1$ -ə bərabərdir.

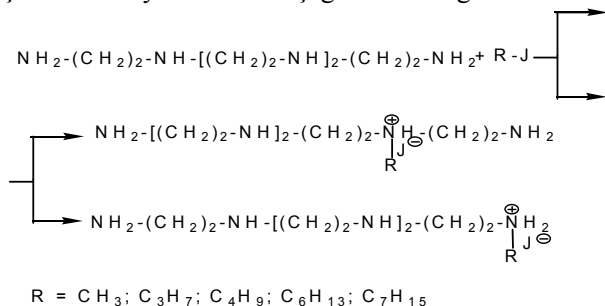
Hər üç NPAT ilə kompleksləşdirilmə reaksiyası otaq temperaturunda intensiv qarışdırılma yolu ilə aparılmış, nəticədə NPAT-ın DDDEAB ilə polimer kompleksləri alınmışdır. NPAT-25, NPAT-50 və NPAT-75 ilə qarşılıqlı təsirindən alınmış yeni polimer təbiətli komplekslərin su-kerosin sərhədində müxtəlif qatılıqlarında fazalararası səthi gərilmənin qiymətləri təyin edilmişdir: NPAT-75 ilə alınmış polimer kompleksdə bu göstərici 0.05%- $\sigma=12.8$ mN/m; 0.1%- $\sigma=14.1$ mN/m; 0.5%- $\sigma=17.1$ mN/m olmuşdur. Göründüyü kimi polimer komplekslər səthi aktivdir.

Alınmış hər üç neytrallaşma dərəcəli polimer kompleksin neftiyyəmə və neftdispersləmə xassələri öyrənilmişdir. NPAT-25 ilə alınmış kompleksdə bu göstərici $K_{maks}=37.8$, NPAT-50 ilə alınmış kompleksdə $K_{maks}=106.5$, NPAT-75 ilə alınmış kompleksdə $K_{maks}=95.9$ göstərici ilə güclü neftiyyəçi olduğu müşahidə olunmuşdur.

PAT və PEPA-nın alkil halogenidlərlə duzları əsasında komplekslərin alınması və xassələri

PAT-ın yeni alınmış kompleksləri arasında PEPA-nın halogenidlərlə qarşılıqlı təsirindən alınmış duzlarla kompleksləri də vardır. Bu kompleksləri almaq üçün PEPA-dakı (molekul kütləsi~220) amin qruplarına nəzərən 4:1

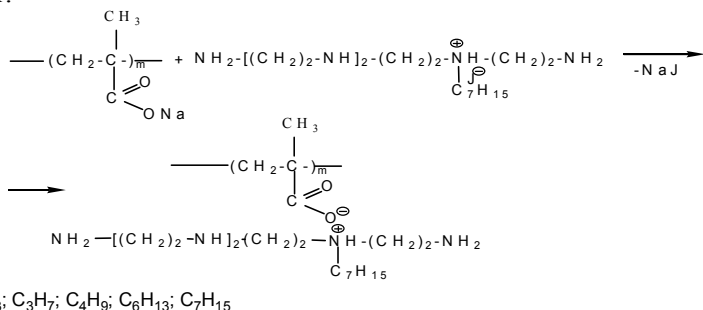
mol, yəni PEPA:alkilhalogenid=1:1 nisbətində metil yodid, propil yodid, butil yodid, heksil yodid və heptil yodid ilə qarşılıqlı təsir zamanı dördlü duzlar sintez olunmuşdur. Reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



Alınmış yeni ion-maye tipli dördlü duzların xüsusi elektrik keçiriciliyi, su-kerosin sərhədində səthi gərilmə əmsalı təyin olunmuş, tərkibi və quruluşları İQ- spektroskopiya metodu ilə identifikasiya edilmişdir. PEPA-nın heptil yodidlə monoammonium duzu (HPEPAY) su-kerosin sərhədində fazalararası gərilməni 46.5-dən 7.7 mN/m-ə endirərək yüksək səthi aktivlik nümayiş etdirir.

Sintez edilmiş ion-maye tipli duzların laboratoriya şəraitində Ramana nefti təbəqələrinə qarşı neft yığıma və dispersləmə xassələrinin tədqiqindən aydın olur ki, hər üç duz demək olar ki, bütün tip sularda (distillə, içməli, dəniz və lay) neftdispersləyici xassəyə malikdir. 100%-li reagentlərin təsir müddəti 5-6 gündür. 5%-li sulu məhlulun təsir müddəti isə 3 gündür.

Alınmış ammonium duzlarının NPAT-50 ilə (natriumkarboksilat qrupuna əsasən PEPA-nın alkilyodidlərlə monoammonium duzlarının 1:1 mol nisbətində) qarşılıqlı təsir reaksiyaları aparılmışdır. Reaksiya otaq temperaturunda intensiv qarışdırılma yolu ilə aparılır. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:

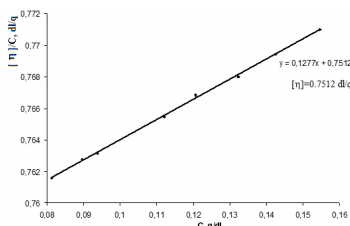


Alınmış yeni polimer komplekslərin 21 °C-də su-kerosin sərhədində səthi gərilmə əmsalı təyin edilmişdir. HPEPAY-ın NPAT-50 ilə polimer kompleksinin 21 °C-də su-kerosin sərhədində səthi gərilmə təyin edilmişdir:

1.0% qatılıqda $\sigma=7.7$ mN/m. Göründüyü kimi polimer komplekslər də səthi-aktivdir.

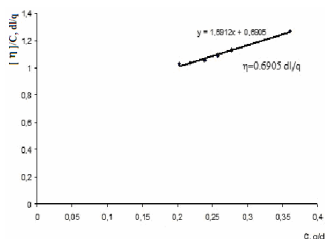
Alınmış polimer komplekslərin tərkib və quruluşu İQ– , UB– , PMR– və ^{13}C NMR– spektroskopiya, differensial skanerli kalorimetriya üsulları ilə identifikasiya olunmuşdur.

PEPA-nın metil yodidlə monoammonium duzu (MPEPAY) və NPAT-50 əsasında alınmış kompleksin xarakteristik özlülüyü 0.01 n. sulu HCl məhlulunda 30°C-də viskozimetrik üsulla təyin edilmişdir ($[\eta]=0.75$ dl/q) (şəkil 1).



Şəkil 1. NPAT-50 birgə polimerinin MPEPAY duzu ilə kompleksinin xarakteristik özlülüyünün təyini; 30 °C; 0.01 n. sulu HCl

Müqayisə üçün NPAT-50-nin də xarakteristik özlülüyü müəyyən edilmişdir ($[\eta]=0.69$ dl/q; 30 °C; 0.01 n. sulu HCl). Göründüyü kimi NPAT-50-nin xarakteristik özlülüyü müvafiq PAT nümunəsinin həmin göstəricisindən (0.43 dl/q, şəkil 2) böyükdür.

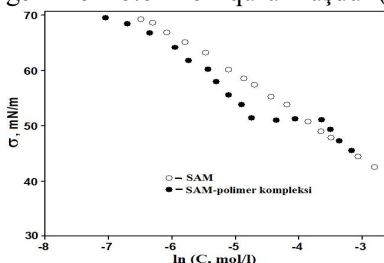


Şəkil 2. NPAT-50 birgə polimerinin xarakteristik özlülüyünün təyini; 30 °C; 0.01 n. sulu HCl

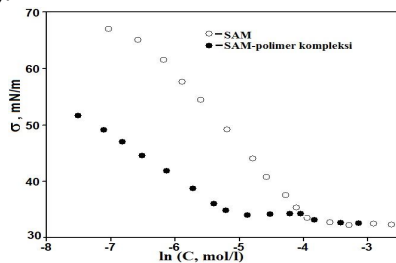
Bu təbii ki, PAT-ın qələvi ilə neytrallaşması ilə monomer mənbələri arasında yaranan itələmə qüvvələrinin özünü büruzə verməsi ilə əlaqədardır. Sintez olunmuş polimer kompleksin özünün xarakteristik özlülüyü isə NPAT-50-nin bu göstəricisindən yüksəkdir. Bu da polimer kompleksin tərkibində iri ölçülü MPEPAY duzu fraqmentlərinin olması ilə əlaqədardır.

Həmçinin alınmış bu duzların bəzi nümayəndələrinin iştirakı ilə digər sərhəddə də yəni, su-hava sərhədində də səthi gərilmənin (σ) qiymətləri təyin edilmişdir. Belə ki, PEPA-nın butil yodidlə monoammonium duzu (BPEPAY), PEPA-nın heksil yodidlə monoammonium duzu (HkPEPAY) və HPEPAY

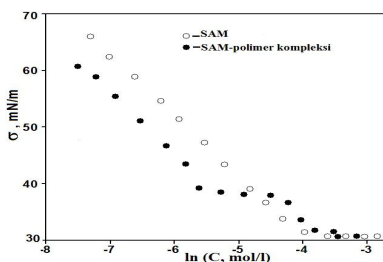
duzlarının və onların NPAT-50 ilə komplekslərinin su-hava sərhədində səthi gərilmə izotermələri qurulmuşdur (şəkil 3–5).



Şəkil 3. BPEPAY və BPEPAY-NPAT-50 kompleksi üçün səthi gərilmənin qatılığın loqarifmindən asılılığı



Şəkil 4. HkPEPAY və HkPEPAY-NPAT-50 kompleksi üçün səthi gərilmənin qatılığın loqarifmindən asılılığı



Şəkil 5. HPEPAY və HPEPAY-NPAT-50 kompleksi üçün səthi gərilmənin qatılığın loqarifmindən asılılığı

Səthi gərilmə izotermələrinə əsasən kolloid-kimyəvi parametrlər, o cümlədən SAM-ların misella əmələ gəlmənin kritik qatılığı (MKQ) və SAM ilə polielektrolitin aqreqatlarının əmələ gəlməsinin kritik qatılığı (AKQ) təyin edilmişdir (cədvəl 1, 2).

Cədvəl 1

C_n -PEPA üçün MKQ, səth təzyiqi (π), səthdə maksimal adsorbsiya (Γ_{maks}) və misella əmələ gəlmənin sərbəst enerjisi (ΔG_m) göstəriciləri

SAM	$MKQ \times 10^2, \text{ mol dm}^{-3}$	$\pi, \text{ mN m}^{-1}$	$\Gamma_{\text{maks}} \times 10^{10}, \text{ mol sm}^{-2}$	$-\Delta G_m, \text{ kC mol}^{-1}$
C_4 -PEPA	-	-	3.2	-
C_6 -PEPA	2.50	39.6	3.9	8.99
C_7 -PEPA	1.88	41.6	4.4	9.68

MKQ-nin qiyməti qatılığın artması ilə səthi gərilmənin qiymətlərinin stabiləşməsinə əsasən hesablanmışdır. Başlanğıc stabiləşmə nöqtəsi nöqtələrin kəsişməsi üsulu ilə təyin edilmişdir. Səthdə maksimal adsorbsiya (Γ_{maks}) aşağıdakı formulun köməyi ilə hesablanmışdır:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{-\partial \sigma}{\partial \ln C} \right)_T$$

burada $R=8.314 \text{ C/mol K}$, T -ölçmə zamanı mütləq temperaturdur. $\left(\frac{-\partial \sigma}{\partial \ln C} \right)_T$ -səthi aktivlikdir.

Hava-su sərhədində səth təzyiqi (π) aşağıdakı formül ilə hesablanmışdır:

$$\pi_{\text{MKQ}} = \sigma_0 - \sigma_{\text{MKQ}}$$

SAM-lar üçün misella əmələ gəlmənin Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı formulun köməyi ilə hesablanmışdır:

$$\Delta G_m = RT \ln \text{MKQ}$$

burada $R=8.314 \text{ C/mol K}$, T -ölçmə zamanı mütləq temperatur, MKQ isə SAM-in MKQ - nöqtəsindəki qatılıqdır.

Şəkil 3-5-dən göründüyü kimi SAM ilə SAM-polimer kompleksləri üçün səthi gərilmənin qiymətinin qatılığın artması ilə dəyişməsi müəyyən qədər fərqlənir. Təmiz SAM olan halda SAM-ın loqarifmik qatılığı artdıqca σ -nın qiyməti xətti olaraq azalır. MKQ -dən sonra stabilləşmə müşahidə edilir.

SAM-polimer komplekslərində isə aşağı qatılıqlarda əvvəlcə σ -nın qiyməti azalır, sonra müəyyən qatılıq intervalında stabilləşmə müşahidə olunur. Daha sonra isə σ -nın qiyməti yenidən azalır və MKQ - nöqtəsində yenidən stabilləşir.

İlkin halda σ -nın qiymətinin stabilləşmə nöqtəsi polimerin SAM ilə doyma qatılığı (T_2), σ -nın qiymətinin yenidən azalmağa başladığı qatılıq isə SAM-ın sərbəst misellalarının əmələ gəlmə qatılığı (T_3)-dür.

Cədvəl 2

AKQ, polimerin SAM ilə doyma qatılığı (T_2), SAM-ın sərbəst misellalarının əmələ gəlmə qatılığı (T_3), maksimal adsorbsiya və C_n - PEPA-nın NPAT ilə birləşməsi prosesinin sərbəst enerji dəyişikliyinə (ΔG_b) qiymətləri

SAM-polimer kompleksi	$\text{AKQ} \times 10^3, \text{ mol dm}^{-3}$	$T_2 \times 10^2, \text{ mol dm}^{-3}$	$T_3 \times 10^2, \text{ mol dm}^{-3}$	$\Gamma_{\text{maks}} \times 10^{10}, \text{ mol sm}^{-2}$	$-\Delta G_b, \text{ kC mol}^{-1}$
C_4 - PEPA +NPAT	8.67	2.60	-	4.4	11.57
C_6 - PEPA +NPAT	7.50	2.18	3.28	4.8	11.92
C_7 - PEPA +NPAT	4.80	1.46	2.19	4.9	13.01

SAM ilə polielektrolitin birləşmə prosesinin sərbəst enerji dəyişikliyi (ΔG_b) aşağıdakı formulun köməyi ilə hesablanmışdır:

$$\Delta G_b = RT \ln \text{AKQ}$$

Cədvəl 1 və 2-dən göründüyü kimi zəncirin uzunluğu artdıqca (C_4 - C_7) həm SAM-ın, həm də SAM-polimer komplekslərinin səthdə maksimal adsorbsiyasının Γ_{maks} qiyməti artır. Komplekslərdə zəncirin uzunluğunun artması ilə AKQ -ın, T_2 və T_3 -ün qiymətləri azalır. Cədvəldən göründüyü kimi həm ΔG_m , həm də ΔG_b qiymətləri mənfidir. Yəni misella əmələ gəlmə və SAM-ın polielektrolitlə aqreqasiya prosesi spontan gedir. SAM-da alkil

zəncirinin uzunluğu artdıqca ΔG_m -nin qiyməti azalır. Bu onu göstərir ki, alkil zəncirinin uzunluğu artdıqca MKQ-nin əmələ gəlməsi daha da asanlaşır. Eyni qanunauyğunluq polimer komplekslərdə də müşahidə olunur. Bu da öz növbəsində daha uzun zəncirli komplekslərin neftiyğma və neftdispersləmə xassələrini yaxşılaşdırmaqla bərabər təsir müddətini də uzatmış olur.

Laboratoriya şəraitində HPEPAY duzunun NPAT-50 ilə polimer kompleksinin neftiyğma və dispersləmə xassələri tədqiq edilmişdir ki, onun 5%-li sulu məhlulu bütün hallarda qüvvətli dispersləyicidir. Onun təsir müddəti 10 gündür.

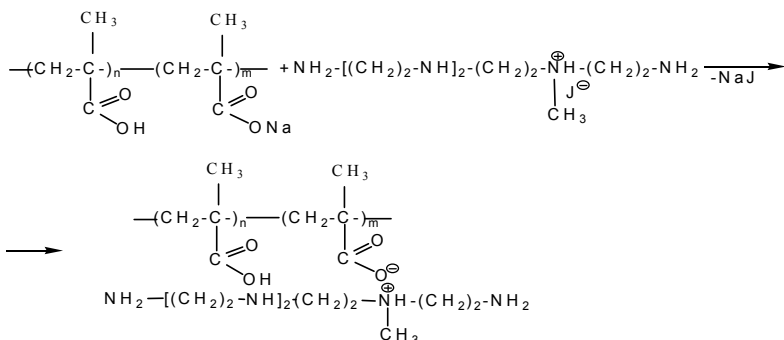
Bundan başqa yeni polimer kompleksin laboratoriya şəraitində su hövzələrinin səthindəki köhnəlmiş neftə qarşı neftiyğma və dispersləmə qabiliyyəti öyrənilmişdir. Neftin köhnəlmə müddəti 3, 5, 10, 15, 20 və 30 gün olmuşdur. Təcrübələr distillə və dəniz suyunda aparılmışdır və bu halda polimer kompleks öz effektivliyini tam saxlayır, lakin bir qədər dispersləmə xassəsi daha qabarıq olur. Reagentin təsir müddəti 7 və daha çox gün olur.

HPEPAY duzunun NPAT-50 ilə polimer kompleksinin müxtəlif mənşəli neft təbəqələrinə təsiri də araşdırılmışdır. Neftin sıxlığı aşağı olduqca, neftiyğma xassəsi daha güclü olduğu müşahidə edilmişdir. 28 May neftinin sıxlığı $\rho=0.856 \text{ q/sm}^3$ -dir və bu halda neftiyğma əmsalı $K_{\text{maks}}=24.3$ -dür. Neft daşları nefti ilə təcrübədə neft dispersləmə effektivliyi $K_{\text{maks}}=95.5\%$ -dir. HPEPAY-ın NPAT-50 ilə qarşılıqlı təsirindən alınmış polimer kompleksin Azərbaycan neftləri qarışığına (Ramana, Günəşli, Neft Daşları, Binəqədi və Balaxanı neftləri; hər birinin qarışıqdakı payı 20%-dir) qarşı da neftiyğma və neftdispersləmə qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur. Belə ki, 100%-li reagent halında distillə suyunda güclü yığıcı ($K_{\text{maks}}=60.8$), içməli və dəniz suyunda isə güclü disperqatorudur. 5%-li sulu məhlul formasında isə həmin polimer kompleks hər üç suda güclü yığıcılıq qabiliyyəti göstərir ($K_{\text{maks}}=60.8$). Reagentin təsir müddəti 9-10 gündür.

Eləcə də HPEPAY duzunun NPAT-50 ilə polimer kompleksinin neft təbəqəsinin qalınlığından asılı olaraq neftiyğma və neftdispersləmə qabiliyyəti də tədqiq edilmişdir. Aparılan sınaqların nəticələrindən belə bir ümumi nəticəyə gəlinmişdir ki, neft təbəqəsinin qalınlığı artdıqca (2-4 dəfə) reagent yenə də öz effektivliyini saxlayır, lakin ilkin anlarda dispersləyicilik xassəsi sonradan güclü yığıcılıqla müşayiət olunur.

Bundan başqa, yeni polimer kompleksin neftiyğma və dispersləmə xassəsinə müxtəlif mineral duzların təsiri də öyrənilmişdir. Mineral duzlar kompleksin neftiygicilik təsirini distillə suyuna nəzərən əksər hallarda nisbətən zəiflətsə də o, öz təsirini 3 gün və daha artıq saxlayır.

Yuxarıda göstərilmiş ion-maye tipli duzların neytrallaşmış polimetakril turşusu ilə də (NPMAT) qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir:



NPMAT-100-ün HPEPAY-la qarşılıqlı təsirdən alınmış kompleks güclü neftiyyəci və dispersləyici xassə göstərir. Belə ki, 100%-li reagent halında distillə suyunda Günəşli neftində $K_{\text{maks}}=60.8$ və 28 May neftində isə ən yüksək yığıcılıq göstərir ki, burada $K_{\text{maks}}=99.0$ olur.

Alınmış bəzi polimer komplekslərin bir sıra dünya səviyyəli məlum reagentlərlə, yəni Rusiyanın “ДН-75” və Norveçin “Glow” reagentləri ilə neftiyyəmə və neftdispersləmə xassələrinin müqayisəsi aparılmışdır. BODAY duzunun NPAT-50 ilə qarşılıqlı təsirdən alınmış polimer kompleksin neftiyyəmə qabiliyyəti daha güclüdür. “ДН-75” reagenti orta yığıcı və dispersləyici olduğu halda ($K_{\text{maks}}=37.6$), göstərilən polimer kompleks bütün sularda daha qüvvətli neftiyyəcidir ($K_{\text{maks}}=19.4-60.8$). Bu göstəricilər “Glow” reagenti ($K_{\text{maks}}=20.3$) ilə olan haldakından da yüksəkdir.

DDEAB duzunun NPAT-75 ilə qarşılıqlı təsirdən alınmış polimer kompleks dispersləyici olsa da, onun təsir müddəti məlum reagentlərin təsir müddətindən daha uzundur. Belə ki, “ДН-75” reagentində $\tau_{\text{maks}}=78.83$ saat, “Glow” reagentində $\tau_{\text{maks}}=199.0$ saat olduğu halda, qeyd edilən polimer kompleksin təsir müddəti $\tau_{\text{maks}}=242.0$ saatdır.

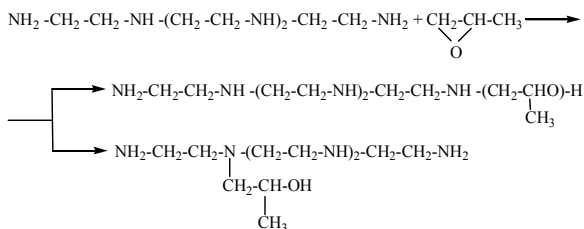
(M)AT, PEPA və PO əsasında birgə polimerlərin və polimer komplekslərin sintezi və onların torpağın eroziyasını zəiflətmə xassələrinin tədqiqi

Dünya miqyaslı ekoloji böhranın əsas cəhətlərindən biri torpağın deqradasiyasıdır. Məlumdur ki, son illər torpağın eroziyası ilə mübarizədə kimyəvi üsullardan, o cümlədən polimerlərdən də istifadə olunur.

Alınmış bəzi polimerlərin müxtəlif qatılıqlarda (ppm ilə) laboratoriya şəraitində torpaq modeli hazırlanaraq torpağın eroziyasına qarşı effektivlik dərəcəsi yoxlanılmışdır. PAT, PMAT, PAA kimi polimerlərin torpaqdan suyun süzülməsinə bir neçə dəfə ləngitdiyini müşahidə edərək, oksipropilləşmiş PAT-in (OPAT) 1000 ppm qatılıqlı məhlulu AMEA-nın Torpaqsünaslıq və Aqrokimya İnstitutuna təqdim olunmuşdur. Aparılmış sınaqların nəticələri uğurlu

olmuşdur. Göstərilən məhluldan hər kv.metrə 2 litr verildikdə torpağın suyadavamlı aqreqatlarının miqdarı nəzarət variantı ilə müqayisədə 6.1% artıq olmuşdur. Odur ki, eroziyanın potensial təhlükəliliyi zəif və orta olan torpaqlara 2 l/m², şiddətli və çox şiddətli təhlükəli torpaqlara isə 4 l/m² dozası məqsəduyğun hesab edilmişdir.

PEPA-nın PO ilə oksipropilləşməsi reaksiyasının kinetikasının öyrənilməsi



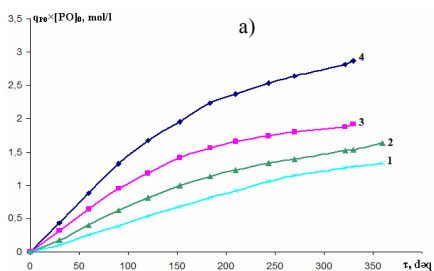
İşdə ümumi oksipropilləşmə prosesinin kinetikası tədqiq edilmişdir. İlk maddələr və reaksiya məhsulları müxtəlif polyar həlledicilərdə yaxşı həll olur. Mühtidən kənarlaşdırılması asan olduğu üçün PEPA-nın PO ilə oksipropilləşməsi reaksiyasının kinetikası öyrənilərkən həlledici kimi etanoldan istifadə edilmişdir. Bu reaksiya katalizatorsuz aparılmışdır.

$$W = K \cdot C_1^m \cdot C_2^n$$

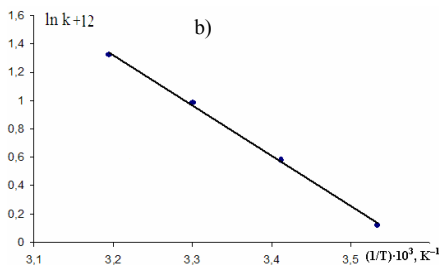
Tapılmış tərtibləri tənlikdə yerinə yazsaq, aşağıdakı ifadəni alırıq:

Reaksiyanın aktivləşmə enerjisini tapmaq üçün müxtəlif temperaturalarda oksipropilləşmə prosesinin kinetik əyriləri qurulmuşdur (şəkil 6).

kinetik tənlikdən hər bir temperatur üçün sürət sabiti (k) tapılmışdır (cədvəl 3).



Şəkil 6. a) PEPA-nın PO ilə oksipropilləşməsi reaksiyasının müxtəlif temperaturlarda kinetik əyriləri. Həlləddici-etanol. Temperatur, °C: 1-10; 2-20; 3-30; 4-40



Şəkil 6. b) PEPA-nın PO ilə oksipropilləşməsi reaksiyasının aktivləşmə enerjisinin təyini

Arrhenius tənliyinə görə $\ln k$ -nın $1/T$ asılılığı qurulmuş və reaksiyanın aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır (şəkil 6). PEPA-nın PO ilə oksipropilləşməsi reaksiyasının aktivləşmə enerjisi 29.58 kC/mol-a bərabərdir.

Öyrənilən reaksiya üçün Arrhenius tənliyindəki ($k = A \times e^{-E / RT}$) eksponentdən əvvəlki vuruq (A) hesablanmışdır:

$$A_{op} = 2.0297$$

Arrhenius tənliyindəki müvafiq parametrləri yerinə qoyduqda bu tənliyin konkret forması alınır:

$$k = 2.0297 \times e^{\frac{-3557.85}{T}}$$

Cədvəl 3

PEPA-nın müxtəlif temperturlarda oksipropilləşmə reaksiyasının başlanğıc sürətləri və sürət sabitlərinin qiymətləri

Tempatur, °C	$W_0 \cdot 10^4, \text{mol/l} \cdot \text{s}$	$k \cdot 10^5, \text{l}^1 \cdot \text{s} / \text{mol}^1 \cdot \text{s}$
10	0.74056	0.69281
20	1.17300	1.09737
30	1.7600	1.64653
40	2.4620	2.30327

NƏTİCƏLƏR

1. Metil yodid, n-butil yodid və n-heptil yodidin oktadesilamin ilə əmələ gətirdiyi ammonium duzları və NPAT-50 əsasında polimer komplekslər sintez edilmiş, quruluşları İQ- spektroskopiya üsulu ilə təsdiqlənmiş və əsas fiziki-kimyəvi göstəricilərlə xarakterizə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, HODAY duzundan onun polimer kompleksinə keçdikdə içməli və dəniz suyunda neftiyləmə əmsalının qiymətini 5.9–8.7-dən 30.9-a qədər artır.

2. Dietanolamin, metilaminoetanol, dimetilaminoetanol kimi etanolaminlər

və amilbromid, heptil yodid, desilbromid, dodesilbromid kimi alkilhalogenidlərin iştirakı ilə sintez olunmuş ammonium duzları və NaOH-la neytrallaşdırılmış (25, 50 və 75%) P(M)AT əsasında polimer komplekslər alınmış, quruluşları İQ- spektroskopiya, diferensial skanerli kalorimetriya üsulları ilə müəyyən edilmiş və əsas fiziki-kimyəvi göstəricilərlə xarakterizə edilmişdir. Stalaqmetrik analizlərə əsasən həmin polimer komplekslər su-kerosin sərhədindəki fazalararası səthi gərilməni 46.5-dən 12.8 mN/m-ə qədər endirir. Müəyyən olunmuşdur ki, DDDEAB duzu dəniz suyunda neftdispersləyici xassəyə malik olduğu halda, onun polimer kompleksi (NPAT-50 ilə) güclü neftiyyəci xassə göstərir ($K=40.5$). DDDEAB duzunun NPAT-25, NPAT-50 və NPAT-75 ilə əmələ gətirdiyi polimer komplekslər müxtəlif minerallaşma dərəcəsinə malik olan sularda (distillə, içməli, dəniz və lay) qüvvətli neftiyyəci qabiliyyəti ($K=106.5$) nümayiş etdirir. Polimer matrisa ilə kompleksləşmiş ammonium duzunun miqdarı artdıqca neftiyyəciliq xassələri güclənir.

3. PEPA, alkilhalogenidlər (metil yodid, propil yodid, butil yodid, heksil yodid və heptil yodid) və NaOH-la neytrallaşdırılmış (50 və 100%) PMAT əsasında polimer komplekslər sintez edilmiş, quruluşları İQ-, NMR- (^1H və ^{13}C) və UB- spektroskopiya, eləcə də derivatoqrafiya üsulları ilə təsdiq olunmuş və əsas fiziki-kimyəvi göstəricilərlə xarakterizə edilmişdir. Stalaqmetrik nəticələrə əsasən göstərilən komplekslərin 0.05-7.0 % qatılıqlarında suyun kerosinlə fazalararası sərhədində səthi gərilmə 46.5-dən 7.7-mN/m-ə qədər düşür. Müəyyən edilmişdir ki, alkilhalogeniddəki karbohidrogen zəncirinin ölçüsünün böyüməsi kompleksin neftiyyəci və dispersləmə xassəsinə müsbət təsir göstərir.

4. Yüksək neftiyyəci və neftdispersləmə qabiliyyətinə malik olan HPEPAY dördlü duzunun NPAT-50 ilə kompleksi əsasında bu reagentin neftiyyəci və dispersləmə xassəsinə müxtəlif amillərin (su səthindən kənar edilən neftin təbiətinin, neftin “köhnəlmə” müddətinin, sularda olan ayrı-ayrı ionların təbiətinin, neft təbəqəsinin qalınlığının və s.) təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, mineral duzlar (KJ , MgSO_4 , CaCl_2 , K_2CO_3 və s.) polimer kompleksin neftiyyəci əmsalını 2-7 dəfə zəiflədir. Ramana, Günəşli, Neft Daşları və 28 May neftləri ilə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində aşkar edilmişdir ki, daha yüngül neftlə çirklənmiş su hövzələrində reagent daha yüksək aktivlik nümayiş etdirir. Neftin “köhnəlmə” müddəti artdıqca neftiyyəciliq dispersləyiciliklə əvəz olunur. Neftin qalınlığı 0.16-0.17 mm-dən 2-10 dəfə artırıldıqda da neftiyyəci qabiliyyətinin neftdispersləmə ilə əvəz olunduğu müşahidə edilir.

5. PAT-ın PO ilə oksipropilləşdirilmə məhsulunun torpağı yüksək dərəcədə strukturlaşdırmaq və bununla da eroziyanı effektiv şəkildə ləngitmək qabiliyyəti aşkar edilmişdir. Bu fakt AMEA-nın Torpaqşünaslıq və Aqrokimya

İnstitutunda aparılmış tədqiqatlarla təsdiq edilmişdir.

6. Müəyyən edilmişdir ki, PEPA-nın heterozəncirindəki NH_2 və NH qrupları özünə PO molekulalarını otaq temperaturunda katalizator olmadan birləşdirə bilər. Birləşmiş PO molekulalarının sayı amin qruplarındakı hidrogen atomlarının sayına bərabər olur.

7. PEPA-nın oksipropilləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq olunmuş, müvafiq kinetik parametrlər (başlangıç sürətlər, tərtiblər, sürət sabitləri, eksponentdən əvvəlki vuruq və s.) təyin edilmiş və kinetik tənlik çıxarılmışdır. Aktivləşmə enerjisinin qiymətinin 29.58 kC/mol-a bərabər olduğu müəyyən edilmişdir.

8. NPAT-50 və PEPA-nın PO ilə oksipropilləşdirilmə məhsulu əsasında, eləcə də NPAT-50 və PEPA-nın oksipropil törəməsinin metil yodidlə duzu iştirakı ilə polimer komplekslər sintez olunmuş və əsas fiziki-kimyəvi göstəricilərlə xarakterizə edilmişdir. Laboratoriya sınaqları ilə bu polimer komplekslərin torpağı əhəmiyyətli dərəcədə strukturlaşdırma xassələri müəyyən edilmişdir.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. Poladova T.Ə., Nəsibova Ş.M., Əsədova A.Z. Dodesilbromid və dietanolamin əsasında yeni neftdispersləyici reagent / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika Elmi Konfransının Materialları, Bakı, 2010, s.130-131

2. Guliyev A.D., Asadov Z.H., Ahmadov F.I., Nasibova Sh.M., Poladova T.A. Particularities of electroconductivity of petroleum-collecting and petroleum-dispersing ionic-liquid ammonium salts based on ethanolamines and alkyl halides // Processes of petrochemistry and oil refining, 2010, v.11, p.135-138

3. Poladova T.Ə. Desilbromid və dietanolamin əsasında alınan dördlü duzun və neytrallaşmış poliakril turşusunun iştirakı ilə səthi-aktiv komplekslərin sintezi və xassələri / Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Aspirantlarının Elmi Konfransının Materialları, Bakı: Elm, 2010, s.170-173

4. Poladova T.Ə. Metiloktadesilammonium yodid (MODAY) və heptiloktadesilammonium yodid (HODAY) duzlarının NaOH ilə 50% neytrallaşmış poliakril turşusu (NPAT-50) əsasında alınan yeni komplekslərin xassələri və tədqiqi / Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Doktorantlarının Elmi Konfransının Materialları, Bakı: Elm, 2011, s.65-67

5. Poladova T.Ə. Trietilentetraminin (TETA) butilyodidlə (BY) duzunun akrilat birgə polimeri ilə kompleksi / "Gənc Alimlərin I Elm Festivalı" Çərçivəsində Keçirilmiş Elmi Konfransın Materialları, 2011, s.468

6. Poladova T.Ə., Əsədova A.Z. Heksilyodid və trietilentetramin əsasında

duzun (HkTETAY) qismən neytrallaşmış poliakril turşusu (NPAT) ilə kompleksinin alınması və xassələri / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi Konfransının Materialları, Bakı, 2011, s.83

7. Əsədov Z.H., Nəsimova Ş.M., Poladova T.Ə., Rəhimov R.A. Oktadesilaminin butilyodidlə duzu və qismən neytrallaşdırılmış poliakril turşusu əsasında kompleksin sintezi və xassələri // Azərbaycan Texniki Universiteti, Fundamental elmlər, Bakı, 2011, cild X(38), №2. s.138-141

8. Асадов З.Г., Насибова Ш.М., Поладова Т.А. Новые полиакрилатные комплексы ионно-жидкостных солей на основе диэтаноламина и алкилгалогенидов // Азербайджанский Химический Журнал, 2011, №3, с.93-97

9. Əsədov Z.H., Nəsimova Ş.M., Poladova T.Ə., Rəhimov R.A. Trietilentetraminin (TETA) heksilyodidlə (HY) duzunun akrilat bircə polimeri ilə kompleksi / Akademik T.N.Şaxtaxtinskiyinin 85-illik Yubileyinə Həsr Olunmuş Respublika Elmi Konfransı Materiallarının Tezisləri, Bakı, 2011, s. 137

10. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Poladova T.A., Nasibova Sh.M., Guliyev A.D., Asadova A.Z. Triethylenetetramine-based novel cationic surfactants and their complexes with anionic polyelectrolytes // Journal of Molecular Liquids, 2012, v.166, p.44-48

11. Asadov Z.H., Nasibova S.M., Poladova T.A., Rahimov R.A., Asadova A.Z. Petroleum collecting and petroleum dispersing reagents based on alkyl amine and alkyl iodides // Materials Research Innovations, 2012, v.16, №3. p.175-178

12. Асадов З.Г., Насибова Ш.М., Поладова Т.А., Рагимов Р.А. Синтез и свойства нефтесобирающего и диспергирующего полимерного комплекса на основе частично нейтрализованной полиакриловой кислоты и соли гептилиодида с триэтилететраминном // Нефтепереработка и нефтехимия (Москва), 2012, №8. с.40-44

13. Əsədov Z.H., Nəsimova Ş.M., Poladova T.Ə., Rəhimov R.A. Trietilentetraminin heptilyodidlə duzunun metakrilat bircə polimeri ilə kompleksi / Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi Konfransı məruzələrinin tezisləri, Bakı, 2012, s.118

14. Əsədov Z.H., Nəsimova Ş.M., Poladova T.Ə., Rəhimov R.A. Akrilat polimerlərinin torpağın eroziyasına qarşı strukturlaşdırıcı xassələrinin tədqiqi / “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” II Respublika Elmi Konfransının materialları, 2012, s.124-128

ТАРАНА АЛИ КЫЗЫ ПОЛАДОВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И АМИНОСПИРТОВ, С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые поверхностно-активные полимерные комплексы на основе нейтрализованной полиакриловой кислоты (ПАК) и различных солей алкилоктадециламмония, солей этаноламина с алкилгалогенидами и ионно-жидкостных солей ПЕПА с алкилгалогенидами.

Определены такие физико-химические показатели полученных полимерных комплексов, как кислотные и аминные числа, удельная электропроводность и вязкость. Идентификация этих соединений проведена с помощью ^{13}C и ^1H ЯМР–, а также ИК– и УБ– спектроскопии. Поверхностно-активные свойства синтезированных продуктов изучены сталагмометрическим методом. Определены такие поверхностные показатели, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностное давление или эффективность (П), максимальная адсорбция ($\Gamma_{\text{макс}}$), изменения свободной энергии мицеллообразования ($\Delta G^{\circ}_{\text{миц}}$) и адсорбции ($\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}$). Изучены кинетические закономерности реакции оксипропилирования ПЕПА. Определены основные кинетические параметры, в т.ч. энергия активации (29.58 кДж/моль) этой реакции.

Лабораторными испытаниями полученных ПАВ и их комплексов с полиэлектролитами (в виде сухого продукта и 5%-ных водных растворов) в средах вод с различной минерализацией (дистиллированной, пресной, морской и пластовой) показана их высокая эффективность в качестве нефтесобирающих и нефтедиспергирующих реагентов, позволяющих удалять экологически опасные тонкие нефтяные пленки с водной поверхности. Выявлено влияние на нефтесобирательную и нефтедиспергирующую способность таких факторов, как толщина нефтяной пленки, время «старения» нефти, природа нефти, присутствие различных солей и т.д.

У некоторых полимеров, синтезированных на основе ПАК, а также их комплексов обнаружена способность к структурированию почвы, способствующая уменьшению эрозии.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SURFACE ACTIVE-
COMPLEXES OF AMMONIUM SALTS BASED ON ALIPHATIC
AMINES AND AMINO ALCOHOLS WITH POLYELECTROLYTES**

SUMMARY

A series of polymer complex surfactants based on different types salts of alkyloctadecylammonium, salts of ethanolamine with alkyl halides and ionic liquid salts PEPA with alkyl halides with partially or completely neutralized acryl acids were synthesized.

Some physico-chemical indices including acid and amine numbers, electro-conductivity and viscosity of the synthesized polymer complexes. The synthesized complexes and propoxylated compounds were identified by spectroscopic tools such as IR, UV, ^{13}C and ^1H -NMR spectra. Surface-active properties (interfacial tension) of the obtained complexes were investigated by stalagmometric method. Surface properties studied included critical micelle concentration (CMC), effectiveness or surface pressure (Π), maximum surface excess (Γ_{\max}), and minimum surface area (A_{\min}). Free energies of micellization (ΔG_{mic}^0) and adsorption (ΔG_{ads}^0) were calculated. Kinetics of propoxylation reaction of PEPA with propylene oxide has been studied. Main kinetic parameters including activation energy (29.58 kJ/mol) of this reaction were calculated.

Petroleum-collecting and petroleum-dispersing properties of the synthesized, surfactants and their complexes with polyelectrolytes in diluted and undiluted form in waters of varying salinity (distilled, fresh, sea and layer waters) have been studied. It has been shown that they are effective petroleum-collecting and petroleum-dispersing agents capable to remove environmentally dangerous thin petroleum films from the water surface. Influence of such factors as thickness and "age" of petroleum film, nature of petroleum, presence of different mineral salts and other on petroleum-collecting and dispersing properties was studied.

Some of the synthesized polymers based on polyacrylic acid as well as their complexes reveal soil structurizing properties which cause decrease of erosion.

Kağızın formatı: 60x90 1/16

Tiraj: 100 nüsxə

AMEA-nın mətbəəsində
çap olunmuşdur.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
имени акад. М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

ТАРАНА АЛИ КЫЗЫ ПОЛАДОВА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫХ
КОМПЛЕКСОВ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА
ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И АМИНОСПИРТОВ, С
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

Специальность: 2304.01 – Химия макромолекул

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

Баку - 2013