

ZİYARƏT NAĞI qızı PAŞAYEVA

**İON MAYELƏRİNDƏN KATALİTİK SİSTEM VƏ HƏLLEDİCİ
KİMİ İSTİFADƏ ETMƏKLƏ ALKİL (C₁, C₄, C₈, C₁₀)
AKRİLATLARIN SİNTEZİ VƏ POLİMERLƏŞMƏSİ**

İxtisas: 2304.01 – «Makromolekullar kimyası»

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Sumqayıt – 2017

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

Elmi rəhbər: k.ü.e.d., prof. M.C.İbrahimova

Rəsmi opponentlər: t.ü.e.d., dos. Y.N. Qəhrəmanlı
k.ü.e.d., prof. Q.Ə. Ramazanov

Aparıcı təşkilat: Bakı Dövlət Universiteti
«Yüksək molekullu birləşmələr kimyası»
kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “29” sentyabr 2017-ci ildə saat 10⁰⁰-da AMEA Polimer Materialları İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.251 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

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

E-mail: ipoma@science.az

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

Avtoreferat “22” iyun 2017-ci il tarixdə paylanmışdır.

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

A.Z. Çələbiyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. XXI əsrdə bəşəriyyətin üzləşdiyi ən qlobal problemlərdən biri ətraf mühitin qorunmasıdır. Bu aspektdə üzvi sintez, ümumilikdə kimya sənayesinin daha effektiv və ekoloji baxımdan səmərəli katalizator, reaksiya mühiti və həlledicilərə tələbatı durmadan artır. Müasir dövrdə üzvi sintez və neft emalında reaksiya mühiti və həlledici kimi istifadə olunan uçucu, üzvi həlledicilərin ion mayeləri (İM) ilə əvəz olunması bu problemlərin həlli yollarından biri sayılır. İM-i ekoloji baxımdan səmərəli kimya texnologiyalarının prinsiplərinə cavab verən, ətraf mühiti çirkləndirməyən “yaşıl həlledicilər”-in əsas elementidirlər. Bu tip həlledicilər praktiki olaraq qeyri uçucu, qeyri alışqan olub, üzvi, qeyri üzvi, metalüzvi birləşmələri, o cümlədən, polimer materialları və müxtəlif qazları həll etmək qabiliyyəti ilə fərqlənir, regenerasiya olunaraq təkrar istifadə oluna bilərlər.

Bundan əlavə, ion mayələrinin tamamilə fərqli, ion təbiəti onların katalitik aktivliyini, bu da bir çox üzvi reaksiyaların sürətinin və selektivliyinin artmasını, bu reaksiyaları daha aşağı temperatur şəraitində aparmağa imkan verməklə yanaşı, reaksiya məhsullarının yüksək çıxımını və asan ayrılmasını təmin edir. Bu gün ion mayeləri bir çox üzvi sintez proseslərində katalitik sistem, əsasən də alkülləşmə, efirləşmə, asilləşmə, həmçinin reaksiya mühiti kimi polimerləşmə və polikondensləşmə reaksiyalarında istifadə olunurlar.

Güclü proton turşular iştirakında efirləşmə və perefirləşmə reaksiyaları mürəkkəb efirlərin klassik, əsas və nisbətən asan alınma metodlarıdır. Uzun zəncirli mürəkkəb efirlərin sintezində proton katalizatorların istifadəsi aşağı selektivlik və müvafiq olaraq məqsədyönlü məhsulun aşağı çıxımla alınması ilə nəticələnir. Bununla əlaqədar efirləşmə reaksiyalarını aparmaq üçün daha effektiv katalizatorların işlənilməsi aktual məsələdir. Bu aspektdə prosesin selektivliyi və reaksiya məhsulunun yüksək çıxımını təmin edən ion maye katalizatorlar tədqiqatçılar üçün böyük marağa səbəb olmuşdur. İM-nin həmçinin polimerlərin sintezi reaksiyalarında reaksiya mühiti və həlledici kimi istifadəsi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir.

Yüksək molekullu birləşmələrin (YMB) sintez proseslərində monomer kimi praktiki əhəmiyyət kəsb edən metakril turşusunun efirlərinin İM tərkiblərdən katalizator və reaksiya mühiti kimi istifadə etməklə

effektiv sintez və polimerləşmə üsullarının işlənilib hazırlanması elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq, bizim tərəfimizdən turşu təbiətli ion mayesindən katalitik sistem kimi istifadə etməklə metakril turşusunun efirlərinin sintezi, həmçinin müxtəlif tərkib neytral təbiətli ion mayələrindən reaksiya mühiti kimi istifadə etməklə metakril turşusunun müxtəlif efirlərinin radikal polimerləşməsi üzrə məqsədyönlü tədqiqatlar aparılmışdır.

İşin məqsədi. Dissertasiya işinin məqsədi metakril turşusunun efirlərinin yeni sintez və polimerləşmə üsullarının işlənilib hazırlanmasıdır. Belə ki, sulfat turşusu və morfolin tərkibli ion maye tərkib katalizator iştirakında metakril turşusunun oktil və desil efirlərinin sintezi, həmçinin qarışqa, sirkə turşusu və müxtəlif aminlər əsasında sintez olunmuş İM-dən reaksiya mühiti kimi istifadə etməklə metakril turşusunun bir sıra efirlərinin radikal polimerləşməsi şəraitinin işlənilib hazırlanması nəzərdə tutulmuşdur. Bu məqsədlə aşağıdakı tədqiqatlar aparılmışdır:

- Morfolin və sulfat turşusu əsasında – morfolinhidrosulfat tərkibli turşu təbiətli ion mayesinin sintezi;
- Metakril turşusunun desil və oktil efirlərinin İM katalizator – morfolinhidrosulfat iştirakında sintezi;
- Qarışqa və sirkə turşusu əsasında amin komponenti kimi morfolin, N-metilpirrolidon, di-, trietilamindən istifadə etməklə neytral təbiətli ion maye tərkiblərin sintezi;
- Qarışqa və sirkə turşusu əsasında alınmış ion maye tərkiblərdən həlledici mühit kimi istifadə etməklə metakril turşusunun metil, butil, oktil və desil efirlərinin radikal polimerləşməsinin tədqiqi;
- Sirkə turşusu və N-metilpirrolidon əsasında sintez edilmiş ion maye mühitində metakril turşusunun butil efinin stirolla radikal birgəpolimerləşməsinin tədqiqi;
- İM mühitində sintez olunmuş butilmetakrilatın stirolla birgəpolimerlərinin sürtgü yağlarına antimikrob və özlülük aşqarı kimi və polibutil-, polimetilmetakrilatların örtükəmələgətirici tərkiblərin tətbiqi imkanları öyrənilmişdir;

Elmi yenilik. İlk dəfə olaraq morfolin və sulfat turşusu əsasında sintez edilmiş, morfolinhidrosulfat tərkibli ion mayesi iştirakında metakril turşusunun efirləri sintez olunmuşdur. Qarışqa və sirkə turşusu əsasında amin komponenti kimi – morfolin, N-metilpirrolidon, tri- və ya dietilamin-

dən istifadə etməklə alınmış ion mayeləri iştirakında, metakril turşusunun bir sıra efirlərinin polimerləşməsi tədqiq olunmuşdur.

- Sintez edilmiş İM tərkib katalizator – morfolinhidrosulfat iştirakında metakril turşusunun oktil və desil spirtləri ilə efirləşməsi reaksiyası həyata keçirilərək, metakril turşusunun oktil və desil efirlərinin ekoloji təmiz sintez metodları işlənib hazırlanmışdır;
- Müəyyən edilmişdir ki, qarışqa, sirkə turşuları və müxtəlif aminlər əsasında alınmış müxtəlif quruluşlu İM YMB sintezində üzvi həlledicilərin alternativləri kimi istifadə oluna bilərlər. Belə ki, onlar poli(met)akrilatların sintezində effektiv həlledici mühit rolunu oynayırlar;
- İM-nin təbiətinin metakril turşusunun metil, butil, oktil və desil efirlərinin radikal polimerləşməsinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, İM mühitində ənənəvi üzvi həlledicilərlə müqayisədə metakril turşusunun qeyd edilən efirlərinin polimerləşməsi daha yüksək çıxım və orta molekul kütləsi ilə xarakterizə olunan polimerlərin alınması ilə nəticələnir;
- İM həlledicilərin təbiətinin alınan polimerlərin molekul kütləsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Yüksək molekul kütlə və çıxımlı polimerlər almaq üçün istifadə olunan İM anion-kation cütünə məqsədyönlü seçmə lazımdır.
- İlk dəfə olaraq N-metilpirrolidon və sirkə turşusu əsasında sintez edilmiş ion maye mühitində metakril turşusunun butil efirinin stirolla birgəpolimerləşməsi həyata keçirilmişdir. İM mühitində sintez edilmiş birgəpolimerlər sürtkü yağlarına antimikrob və özlülük aşqarı, polimetil-, polibutilmetakrilatlar örtükəmələgətirici tərkib kimi tədqiq olunmuşlar.

İşin praktiki əhəmiyyəti “yaşıl katalizator” tərkibli morfolinhidrosulfat iştirakında - metakril turşusunun mürəkkəb efirlərinin effektiv sintez üsulunun işlənib hazırlanmasıdır.

İon maye reaksiya mühitlərində polimerlərin – polimetakrilatların sintezi qanunauyğunluqları müəyyən edilmiş və göstərilmişdir ki, ion mayeləri ənənəvi olaraq istifadə olunan uçucu və tez alıxan üzvi həlledicilərə yüksək effektiv, ekoloji zərərsiz alternativdirlər.

Dissertasiya işinin aprobeiası: Dissertasiya işinin əsas nəticələri bir sıra beynəlxalq və respublika miqyaslı konfranslarda təqdim olunmuşdur: 1st International Scientific Conference of Young scientist and specialists (Baku, 2014); Akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr

olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı (Bakı, 2014); Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans (Gəncə, 2014); “XXI əsrdə ekologiya və torpaqsünaslıq elmlərinin aktual problemləri” IV Respublika elmi konfransı (Bakı, 2015); Ümumi milli lider H.Əliyevin 92 və 93 illik yubleylərinə həsr olunmuş III və IV Beynəlxalq Elmi Konfranslar, Qafqaz Universiteti (Bakı, 2015, 2016); ANAS council of young scientists and specialists Academic Science Week - International Multidisciplinary Forum (Bakı, 2015); Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III respublika konfransı, (Sumqayıt, 2015); Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии», (Дзержинск – Россия 2016); International Conference on Chemical Sciences & Applications Alex. (Egypt 2016); Polimer Materialları İnstitutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda respublika elmi konfrans (Sumqayıt, 2016); IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку, 2016); Integration Processes of the world science in the 21st century (Ganja, 2016); VIII Научная конференция молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017"(Москва, 2017).

Dissertasiya işi üzrə dərc olunmuş əsərlər: Dissertasiya mövzusunə dair 23 elmi əsər dərc olunmuşdur, onlardan 9-u məqalə, 14-ü məruzə tezisdır.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi kompüterdə yığılmış 175 səhifədən: giriş, ədəbiyyat icmalı, dörd fəsil, nəticələr, 180 adda istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısı, 27 cədvəl və 53 şəkildən ibarətdir.

İŞİN QISA İCMALI

Son illər ətraf mühitə dağıdıcı təsir göstərən və ekoloji problemlər yaradan üzvi həlledicilərin alternativ, ekoloji zərərsiz həlledicilərlə - İM tərkiblərlə əvəz edilməsi YMB kimyası sənayesinin geniş tədqiq olunan istiqamətlərindən biridir. Metakril turşusunun metil-, butil-, oktil- və desil efirlərinin polimerləşmə prosesində həlledici mühit kimi qarışqa və sirkə turşusu əsasında sintez olunmuş İM tərkiblər istifadə edilmişdir. İM sintezi komponentlərin inert mühitdə, bərabər molyar nisbətində qarşılıqlı təsir reaksiyası ilə həyata keçirilmiş və N-metilpirrolidonasetat (İM-1), dietilamoniumformiat (İM-2), trietilammoniumformiat (İM-3), morfolinformiat

(İM-4) tərkibli İM alınmışdır. Sintez edilmiş ion mayelərinin quruluşu İQ, NMR- spektral analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

Butilmetakrilatın (MATBE) İM mühitində polimerləşmə prosesinə müxtəlif amillərin – İM həlledicinin təbiəti, monomerə nisbətinin, temperaturun, inisiatorun təbiəti və miqdarının, həmçinin polimerləşmə müddətinin təsiri tədqiq olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, tədqiq olunan İM tərkibdən asılı olaraq proses homogen və ya heterogen fazada gedir. Belə ki, dietil- və trietilammonium tərkibli İM-dən reaksiya mühiti kimi istifadə etdikdə proses heterogen fazada gedir, alınmış polimer sistemdə çöküntü şəklində ayrılır.

MATBE-nin İM-1 mühitində polimerləşməsi. Metakril monomerinin konversiyası və alınmış polimerin molekul kütləsinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, İM-1 mühitində monomerin qatılığı artdıqca polibutilmetakrilatın çıxımı və orta molekul kütləsi artır. Reaksiya mühitində radikal inisiatorunun miqdarının artması polimerləşmə prosesinin sürətinin yüksəlməsinə səbəb olur. Belə ki, 80⁰C polimerləşmə temperaturunda, reaksiya mühiti - ion mayesinin : monomerə bərabər kütlə nisbətində, 10 saat reaksiya müddətində polibutilmetakrilatın çıxımı BP monomerə görə götürülmüş - 0,2% qatılığında 75,0%, 0,3% qatılığında isə 90,57% təşkil edir. İnisiatorun 0,2% qatılığında polimerləşmə müddətinin 20 saatadək uzadılması polimerin çıxımının artması ilə nəticələnir və 82,16% kütlə təşkil edir.

Cədvəl 1

İM-1 mühitində MATBE - nin polimerləşməsinə reaksiya şəraitinin təsiri

MATBE: İM-1	İnisiator PB, %	T ⁰ C	Reaksiya müddəti, saat	Çıxım, % kütlə	Xarakteristik özlülük	Orta molekul kütləsi
1:1	0,2	60	15	75,54	0,89	845000
1:1	0,2	80	10	75,0	0,69	548000
1:1	0,2	80	15	78,79	0,71	563000
1:1	0,2	80	20	82,16	0,74	580000
1:1	0,3	80	10	90,57	0,76	607000
1:2	0,2	80	10	85,96	0,65	501000
1:0,5	0,2	80	10	95,0	0,86	708000

Polimerləşmə prosesində temperaturun 60⁰C-dən 80⁰C kimi yüksəldilməsi ilə polimerin çıxımının qismən artdığı, lakin polimerin orta molekul kütləsinin 845000 – 563000-ə kimi azalması müşahidə edilmişdir. Bu

yüksək temperaturda zəncirin ötürülmə reaksiyası sürətinin artması ilə əlaqələndirilir.

MATBE-nin İM-2 mühitində polimerləşməsi. Qeyd etmək lazımdır ki, bu İM iştirakı ilə alınan polimer reaksiya mühitində həll olmur və reaksiya qarışığı üst lay ion mayesi, alt lay isə alınan polimer olmaqla iki fazaya ayrılır. Bu hal prosesi texnoloji cəhətdən sadələşdirir. Belə ki, alınan polimeri asanlıqla ayırmaq üçün şərait yaranır.

Müəyyən edilmişdir ki, İM mühitində monomerin qatılığının iki dəfə artması ilə 80°C temperaturda, BP-nin qatılığı 0,2% kütlə, reaksiya müddəti 10 saat olduğu şəraitdə polimerin çıxımı 75,6%-dən 80,5% -dək yüksəlir. Lakin daha sonra, monomerin qatılığı 67%-dək artırıldıqda eyni reaksiya şəraitində polimer məhsulun çıxımı 70,37% təşkil edir. Bu halda alınan polimerin orta molekül kütləsinin qiyməti (2354000-dən 2150000-dək) azalmış olur.

Reaksiya mühiti kimi qeyd edilmiş ion maye tərkibdən istifadə edilən şəraitdə butilmetakrilatın polimerləşmə prosesinə inisiatorun təbiətinin təsiri də tədqiq olunmuşdur. İnisiator kimi kumolun hidroperoksidindən istifadə etdikdə eyni qanunauyğunluqlar müşahidə edilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi polibutylmetakrilatın inisiator kimi 0,2% KHP iştirakında maksimal çıxımı (80%) monomerin ion mayesində 50% qatılığında əldə edilir.

Cədvəl 2

İM-2 mühitində MATBE-nin polimerləşməsinə reaksiya şəraitinin təsiri

MATBE: İM-2	İnisiator, %		T ⁰ C	Reaksiya müddəti, saat	Çıxım, % kütlə	Xarakteristik özlülük	Orta molekül kütləsi
	BP	KHP					
1:1	-	0,5	130	10	87,41	0,50	365000
1:1	-	0,2	130	10	82,5	0,52	383100
1:2	-	0,2	130	10	80,0	0,51	380000
1:0,5	-	0,2	130	10	77,0	0,52	385000
1:1	0,3	-	80	10	84,93	1,96	1975000
1:1	0,2	-	80	10	80,5	1,99	2200000
1:1	0,2	-	80	15	84,07	2,09	2540000
1:2	0,2	-	80	10	75,6	2,2	2150000
1:0,5	0,2	-	80	10	70,37	2,26	2354000
1:1	0,2	-	60	15	74,81	2,22	2280000

MATBE-nin İM-3 mühitində polimerləşməsi. İM-nin quruluşunun dəyişməsi, yəni kation fraqmentinin, azot atomunda 3 etil qrupunun

olması polimerləşmə prosesinə nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir etmir. Belə ki, komponentlərin bərabər kütlə nisbətində 80°C temperaturda, inisiator kimi PB-nın 0,2% kütlə miqdarında, 15 saat reaksiya müddətində polibutitmetakrilatın maksimal çıxımı - 85,8% kütlə müşahidə edilmişdir.

MATBE-nin İM-4 mühitində polimerləşməsi. MATBE-nin polimerləşmə prosesində reaksiya mühiti kimi İM-4-dən istifadə etdikdə analogi qanunauyğunluqlar müşahidə edilmişdir.

Tədqiq olunan bütün şəraitlərdə reaksiya müddətinin artması polimer məhsulun çıxımına və orta molekul kütləsinə müsbət təsir göstərir. Məsələn, monomerin İM bərabər kütlə nisbətində, BP 0,2% kütlə miqdarında, 5 saat polimerləşmə müddətində alınan polimer məhsul 43% kütlə çıxım və 600000 molekul kütləsi ilə xarakterizə olunur. Eyni şəraitdə reaksiya müddətinin 10 və daha sonra 15 saatadək yüksədilməsi ilə polimer məhsulunun müvafiq olaraq çıxımı 70 və 73,89% kütləyə kimi yüksəlir. Alınan polibutitmetakrilatın orta molekul kütləsi müvafiq olaraq 867000 və 1015000 təşkil edir.

Tədqiqatlar müqayisəli şəkildə, yəni butitmetakrilatın İM ilə yanaşı üzvi həlledici, benzol mühitində polimerləşməsi tədqiq etməklə həyata keçirilmişdir. Qeyd edilmiş şəraitlərdə İM mühitində monomerin çevrilmə dərəcəsi benzol mühitinə nisbətən nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksək olur (cədvəl3).

Cədvəl 3

Benzol mühitində MATBE-nin polimerləşməsi prosesinə reaksiya şəraitinin təsiri

Benzol: MATBE	İnisiator (PB), %	T ⁰ C	Reaksiya müddəti, saat	Çıxım, % kütlə	Xarakteristik özlülük	Orta molekul kütləsi
1:1	0.5	80	10	70	0.5155	379000
1:1	0.2	80	10	67	0.6423	497000
1:4	0,5	80	10	76	0,34	226000
1:4	0,2	80	10	75	0,52	379000

İM və benzol mühitində alınmış polimerlərin molekul kütlələrində də nəzərə çarpacaq qədər fərq müşahidə olunmuşdur. Belə ki, İM mühitində sintez edilmiş polimerlərin molekul kütləsi 548000÷2200000 intervalında dəyişir, benzol mühitində alınan polimerlərin molekul kütləsi isə cəmi 497000 təşkil edir. İM (2,43) və benzol mühitində ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,44$) sintez edilmiş polibutitmetakrilatın molekul kütlə paylanması praktiki olaraq eynidir.

Müxtəlif tərkib İM mühitində müşahidə olunan yüksək polimerləşmə sürəti və alınan polibutimetakrilatın yüksək molekulyar kütləsi ion maye mühitin polimerləşmə prosesinə və zəncirin qırılmasına təsiri ilə izah olunur. Ədəbiyyat məlumatlarına əsaslanaraq, radikal polimerləşmənin belə qeyri-adi getməsi İM mühitində zəncirin ötürülmə sürət sabitlərinin qiymətlərinin aşağı olması və radikal polimerləşmə prosesində aktiv radikalı stabiləşdirməsi ilə izah edilir.

Bu faktı izah etmək üçün İM-1 və benzol mühitində MATBE-nin polimerləşmə prosesinin bəzi kinetik parametrləri tədqiq olunmuşdur. Müxtəlif temperaturalarda MATBE-nin polimerləşmə prosesinin sürət sabitləri İM mühitində reaksiyanın nisbətən yüksək sürətlə getməsinə dəlalət edir. Belə ki, İM mühitində aktivləşmə enerjisinin qiyməti $E=26,2$ kC/mol $K_0=0,022$ olduqda benzol mühitində isə $E=34,87$ kC/mol $K_0=0,052$ təşkil edir və polimerləşmə prosesinin yüksək sürətini təsdiqləyir.

Reaksiya mühiti kimi İM-dən istifadənin üstünlüyünü MATBE-nin İM-1 və benzol mühitində inisiyator iştirak etməyən şəraitdə polimerləşmə prosesinin nəticələri də təsdiqləmişdir. Belə ki, İM mühitində sintez olunmuş polibutimetakrilat benzol mühiti ilə müqayisədə (çıxım - 63 % kütlə), orta molekulyar kütlə göstəricisi (977000) yüksək çıxım (72% kütlə) və yüksək orta molekulyar kütlə göstəricisi (1001400) ilə xarakterizə olunur.

Müxtəlif həlledici mühitlərində sintez olunmuş polibutimetakrilat nümunələrinin İQ- və NMR spektroskopik analiz üsulları ilə quruluşları təsdiq olunmuşdur.

İM mühitin təbiətinin polimerin molekulyar kütlə paylanması və polidisperslik göstəricisinə təsiri öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, İM-2 mühitində inisiyator kimi BP-dən istifadə etdikdə sintez edilmiş polibutimetakrilat yüksək orta molekulyar kütləsi (1104586) və polidisperslik göstəricisi ilə $\overline{M}_w/\overline{M}_n=4,53$ seçilir. Nisbətən aşağı polidisperslik göstəricisi ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,95$) ilə eyni şəraitdə, İM-2-də lakin inisiyator kimi KHP iştirakında sintez olunmuş polibutimetakrilat xarakterizə olunur.

Müxtəlif həlledici mühit iştirakında eyni şəraitdə sintez olunmuş polibutimetakrilat nümunələrinin differensial – termiki analizi LINESIS firmasının STAPT1600 derivatoqrafı göstərir ki, İM mühitində sintez olunmuş polimerlər benzol mühitində sintez olunmuş polibutimetakrilatlarla müqayisədə daha termiki stabildirlər. Belə ki, İM mühitində sintez olunmuş polimer nümunələrin 300°C -də kütlə itgisi $81,94+85,7\%$ kütlə təşkil edir, benzol mühitində sintez olunmuş polimer isə həmin temperaturda demək olar ki, tamamilə parçalanır. Bu nəticələr yəqin ki,

polibutilmetakrilatların mikrostruktur quruluşlarının müxtəlif olması ilə əlaqədardır.

Metakril turşusunun metil efinin (MATME) ion maye mühitində polimerləşməsi. Metilmetakrilatın radikal polimerləşməsi İM-2 və İM-4 mühitində tədqiq olunmuşdur. Qeyd olunan İM seçimi polimerləşmə prosesinin müxtəlif homogen və heterogen mühitlərdə getməsi ilə əlaqədardır. İM-2 mühitində polimerləşmə prosesində monomerin tədqiq olunan bütün qatılıqlarında, inisiyator kimi BP iştirakında polimetilmetakrilatın yüksək çıxımı (87,4-98,0%) kütlə arasında dəyişir (cədvəl 4).

Cədvəl 4

MATME-nin İM-2-də polimerləşmə prosesinə reaksiya şəraitinin təsiri

MATME: İM-2	İnisiyator, %		T ⁰ C	Reaksiya müddəti, saat	Çıxım, % kütlə	Xarakteristik özlülük	Orta molekül kütləsi
	BP	KHP					
1:0.5	-	0.2	130	10	58,14	0.42	136000
1:1	-	0.5	130	10	52,59	0,32	94000
1:2	-	0.2	130	10	56,7	0,38	112000
1:0.5	0.2	-	80	10	98,0	1,53	726000
1:1	0.5	-	80	10	98,0	1.05	447000
1:1	0.2	-	80	10	87,4	1,21	523000
1:2	0.2	-	80	10	89,8	1,38	538000

Reaksiya mühiti kimi İM-4-dən istifadə etdikdə monomerin 50%li, BP 0,5% miqdar qatılığında, 10 saat polimerləşmə müddətində demək olar ki, monomerin tam konversiyası (99% kütlə) və alınan polimerin yüksək orta molekül kütləsi ilə - 1053000 xarakterizə olunduğu müşahidə olunmuşdur.

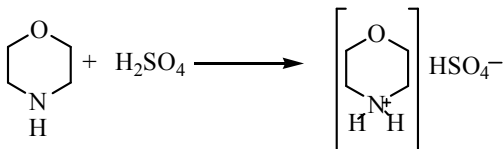
Aparılan tədqiqatlarda İM təbiətinin polimerin orta molekül kütləsinə və molekül kütlə paylanmasına təsiri öyrənilmişdir. İM-2 mühitində monomerin 50% qatılığında sintez olunmuş polimetilmetakrilat $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,72$ polidisperslik göstəricisi ilə xarakterizə olunmuşdur ($\overline{M}_w = 170125$, $\overline{M}_n = 285031$). Eyni şəraitdə 33% qatılıqlı məhlulda sintez olunmuş polimetilmetakrilat nisbətən aşağı polidisperslik göstəricisi ilə $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,85$, ($\overline{M}_w = 426584$, $\overline{M}_n = 231014$) xarakterizə olunur.

Alınan nəticələrin təhlili reaksiya mühitini seçməklə polimetilmetakrilatın molekulyar kütləsi və molekulyar kütlə paylanmasını tənzimləməyin mümkün olduğuna dəlalət edir.

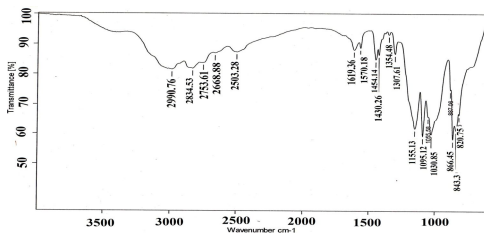
İM-dən katalitik sistem və həlledici kimi istifadə etməklə metakril turşusunun desil və oktil efirlərinin sintezi və polimerləşməsi

Metakril turşusunun efirlərinin effektiv sintez üsullarının işlənilməsi və hazırlanması böyük maraq kəsb edir, çünki metakrilatlar müxtəlif təyinatlı polimer materialların alınması üçün perspektiv monomerlərdir. Bunları nəzərə alaraq, İM– morfolinhidrosulfat, həmçinin N-metilpirrolidondan katalitik sistem kimi istifadə edilərək metakril turşusunun oktil və desil efirlərinin sintezi həyata keçirilmişdir.

Morfolinhidrosulfat, morfolin və sulfat turşusunun mol nisbətində, 0-50°C temperaturda qarşılıqlı təsir reaksiyası ilə sintez olunmuşdur:



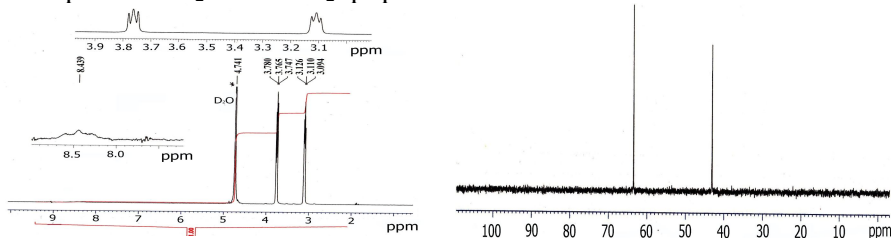
Alınmış İM quruluşu İQ- və NMR spektral üsulu ilə təsdiq olunmuşdur. Nümunənin İQ- spektri (şəkl.1) 2400-2800 cm^{-1} sahəsində ammonium qrupuna xas və 1570, 1619 cm^{-1} morfolin fraqmetinin N-H rabitəsinə müvafiq udulma zolaqları ilə xarakterizə olunur.



Şəkl.1 İon maye morfolinhidrosulfatın İQ - spektri

Nümunənin NMR ^1H spektrində (şəkl.2) 3.1 m.h. və 4.7 m.h. sahəsində müşahidə olunan siqnallar $\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2$ - və N-H morfolin fraqmentlərinin protonlarına aiddir. $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ fraqmentinin protonlarına xas siqnallar 3.7 m.h. intensivliyində qeydə alınmışdır. Nümunələrin NMR ^{13}C spektrində 43.06 m.h. sahəsindəki siqnal $\text{CH}_2 - \text{N} -$

CH₂ fraqmetindəki karbon atomlarını, 63.49 m.h. sahəsində müşahidə olunan siqnal isə CH₂ – O – CH₂ qrupundakı karbon atomları xarakterizə edir.



Şək. 2 İM – morfolinhidrosulfatın NMR spektri

İM morfolinhidrosulfat və N-metilhidrosulfatdan katalizator kimi istifadə etməklə aparılan çoxsaylı tədqiqatlar nəticəsində oktil- və desilmetakrilatın optimal sintez şəraitləri (metakril turşusu: oktil spirti/desil spirti 1:1,2 mol, İM katalizatorun miqdarı – 3% kütlə, reaksiya temperaturu 80-85⁰C, reaksiya müddəti 5 saat) işlənib hazırlanmışdır. Qeyd edilmiş şəraitdə çıxım 95-96% kütlə təşkil edir.

İM katalizatorların istifadəsi alınan efirlərin filtrləmə üsulu ilə ayrılmasını və aktivliyini itirmədən bir neçə dəfə təkrar istifadə edilməsini təmin edir. Belə ki, morfolinhidrosulfatdan beşinci dəfə istifadə etdikdə oktilmetakrilatın çıxımı 87% təşkil edir. Sintez olunmuş metakril turşusunun efirlərinin quruluşu İQ- və NMR- spektrləri ilə təsdiqlənmişdir.

Desilmetakrilatın polimerləşməsi reaksiya mühiti kimi İM-1, İM-2 və İM-3-dən istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya mühiti kimi İM-1-dən istifadə etdikdə qeyd olunan monomerin polimerləşmə dərəcəsi daha yüksəkdir. Belə ki, 80⁰ temperatur, BP - 0,2% qatılığında və 15 saat polimerləşmə müddətində polidesilmetakrilatın çıxımı 85,6% təşkil edir, İM-4 və İM-2 mühitində polimer məhsulun çıxımı müvafiq olaraq 72% və 80,4% kütlə təşkil edir. Eyni şəraitdə üzvi həlledici - benzol mühitində polidesilmetakrilatın çıxımı cəmi 62% kütləyə bərabər olur.

Qeyd olunan İM mühitlərin oktilmetakrilatın polimerləşmə prosesinə təsirinin tədqiqi nəticəsində müəyyən olmuşdur ki, İM-2 də radikal inisiatoru kimi KHP-dən istifadə etdikdə polioktilmetakrilat BP iştirakı ilə müqayisədə nisbətən yüksək çıxımla alınır. Bu yəqin ki, həmin şəraitdə termiki polimerləşmənin getməsi ilə əlaqədardır (cədvəl 5).

Desilmetakrilatın ion maye mühitində polimerləşməsi

İM: mono mer	BP %	T ⁰ C	Saat τ	Çıxım, % kütlə			Xarakteristik özlülük		
				İM-1	İM-2	İM-4	İM-1	İM-2	İM-4
1:1	0,2	80	5	56,0	54,0	49,8	0,21	0,23	0,21
1:1	0,2	80	10	76,3	75,0	64,2	0,26	0,28	0,26
1:1	0,2	80	15	85,6	80,4	72,0	0,30	0,34	0,30
2:1	0,2	80	10	72,1	71,0	69,2	0,22	0,24	0,22
1:1	0,5	80	10	88,0	86,0	76,4	0,19	0,21	0,19

Alınan nəticələr onu göstər ki, eyni şəraitlərdə müxtəlif İM mühitində polimerləşmə dərəcəsi molekulyar üzvi həlledici – benzolla müqayisədə nisbətən yüksəkdir. Yəqin ki, İM mühitində polimerləşmə prosesində polimer zəncirləri içərisində monomer molekulaları saxlayan kütləyə bənzər formalar əmələ gəlir. Nəticədə makroradikalların toqquşma və zəncirin disproporsionallaşma və ya rekombinasiya mexanizmi ilə qırılma ehtimalı olduqca məhdudlaşır və zəncirin qırılması tənzim olunan, diffuziya mexanizmi ilə baş verir.

Oktimetakrilatın ion maye mühitində polimerləşməsi

İM: monomer	İnisiator, %	T ⁰ C	Reaksiya müddəti, saat	Çıxım, % kütlə			Xarakteristik özlülük		
	BP			İM-1	İM-2	İM-3	İM-1	İM-2	İM-4
1:1	0,2	80	5	48,9	51,4	41,23	0,14	0,14	0,15
1:1	0,2	80	10	55,4	70,2	68,31	0,17	0,18	0,17
1:1	0,2	80	15	68,5	74,5	74,4	0,18	0,19	0,18
2:1	0,2	80	10	72,3	76,0	71,8	0,16	0,15	0,17
1:1	0,5	80	10	61,4	78,6	74,3	0,12	0,12	0,11
	KHP								
1:1	0,5	130	10	-	-	85,0	-	-	0,11
1:1	0,2	130	10	-	-	87,0	-	-	0,16
1:2	0,2	130	10	-	-	88,56	-	-	0,18

Alınmış polimerlərin quruluşu İQ- və NMR- spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq olunmuşdur.

İM-4 mühitində (80⁰C temperatur, BP-nın qatılığı 0,2% kütlə, polimerləşmə müddəti 10 saat, monomer və həlledicinin bərabər kütlə nisbətində) sintez edilmiş polidesilmetakrilatın molekulyar kütlə paylanması

tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olmuşdur ki, polidesilmetakrilatın molekulyar kütlə paylanması əyrisi unimodal xarakterə malik olub polidisperslik göstəricisi $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,74$ ($\overline{M}_w = 170125$, $\overline{M}_n = 62180$) təşkil edir.

Differensial termiki analizin nəticələri polidesilmetakrilatın da kifayət gədr termiki stabil olduğunu göstərir. İM mühitində sintez edilmiş polidesilmetakrilatın başlanğıc parçalanma temperaturu $359,9^{\circ}\text{C}$ -dir. 450°C qalıq kütlə 9,53% dir və temperatur 647°C -dək qaldırıqda belə polimerin qalıq kütləsi praktiki olaraq dəyişmir.

İon maye mühitində sintez olunmuş polimetil-, polibutilmetakrilatın, birgəpolimerlərin tətbiq sahələri

Sənayədə tətbiq olunan materialların, əsasən də polimer və neftməhsullarının, mikrobioloji təsirdən qorunma üsullarından biri onların tərkibinə müxtəlif kimyəvi qatqılar – biosidlərin daxil edilməsidir. Bu istiqamətdə çoxsaylı işlərin olmasına baxmayaraq istifadə olunan vasitələr çox vaxt mikroorqanizmlərin təsirinə kifayət qədər dözümlülüyü təmin etmir.

Butilmetakrilat və stiroil əsasında İM-1 mühitində sintez olunmuş birgəpolimerlər sintetik yağ- alkenilkəhrəba turşusunun butil efirinə antimikrob aşqarı kimi tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar zonal diffuziya metodu ilə 0,25-1,0% kütlə qatılığında QOST 9.052-88; QOST 9.082-77 üzrə həyata keçirilmişdir.

Cədvəl 7

Stiroil və butilmetakrilatın birgəpolimerinin antimikrob xassələri

Nümunələr	Nümunənin qatılığı, kütlə%	Mikroorqanizmlərin böyüməsinin məhvedilmə zonası, sm	
		Bakteriya qarışığı	Göbələk qarışığı
Nümunə 1	1,0	3,0	2,0
	0,5	1,8	1,6
	0,25	0,92	1,5
Nümunə 2	1,0	3,2	2,0
	0,5	2,0	1,8
	0,25	1,7	1,6
8-oksixinolin (etanol)	1,0	2,8	2,0
	0,5	1,6	0,8
	0,25	+	+
Sintetik yağ (AYTBE)	+ - +	+++	++

Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunmuş makrozəncirdə stiroilun

miqdarına görə fərqlənən, birgəpolimerlər artıq 0,25% kütlə qatılığında antimikrob xassə biruzə verirlər. Bu nümunələr həmçinin kifayət qədər yüksək fungisid xassələrinə görə də seçirlər. Belə ki, 0,25% kütlə qatılığında nümunə 1 üçün məhv olma zonası 1,5 sm, nümunə 2 üçün isə 1,6 sm təşkil edir. Göstərilən qatılıqda məlum antimikrob aşqarı– 8 – oksixinolin funqisid xassəsi göstərmir.

Butilmetkarilatın stirolla İM mühitində sintez edilmiş birgəpolimeri sintetik mürəkkəb efir yağı – pentaeritritə özlülük aşqarı kimi də tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qeyd edilmiş birgəpolimerlə 0,5÷3 kütlə % qatılığında qatılaşdırılmış yağlar baza yağına (126) nisbətən yüksək özlülük indeksi (143÷150) ilə xarakterizə olunurlar.

Cədvəl 8

İon maye mühitində sintez edilmiş birgəpolimerlə qatılaşdırılmış yağın özlülük temperatur göstəriciləri

Kütlə nisbəti		BP qatılığı, %	Nümunənin miqdarı, % kütlə	Kinematik özlülük, mm ² /s 0C-də		Özlülük indeksi
MATBE : Stiroil	Monomerlər qarışığı : İM			100	40	
				90:10	1:1	
			0,5	7,1	38,8	138
			1,0	28,5	122,25	150
			3,0	7,12	36,2	144
85:15	1:1	0,2	0,5	6,0	30,9	137
			1,0	6,9	35,4	143
			3,0	19,23	113,67	142
90:10	1:1	0,5	0,5	13,1	86,7	134
			1,0	6,6	33,65	142
			3,0	7,2	38,76	138
85:15	1:1	0,5	0,5	15,4	30,88	137
			1,0	9,85	54,30	142
			3,0	6,02	30,88	137

Benzol mühitində sintez edilmiş butilmetakrilatın stirolla birgəpolimeri ilə qatılaşdırılmış yağın özlülük indeksi 128÷140 təşkil edir.

Məlumdur ki, akril polimerləri və birgəpolimerləri əsasında alınan örtüklər yüksək adqeziya və dekorativ xassələrlə xarakterizə olunurlar və örtükəmələgətirici materiallar kimi geniş tətbiq tapmışlar. Buna əsaslanaraq

İM mühitində sintez edilmiş polimetil- və polibutilmetakrilatların örtükəmələgətirici xassələri tədqiq olunmuşdur.

İM mühitində PMATME və PMATBE əsasında, örtüklər benzol mühiti ilə müqayisədə daha yüksək quruma sürəti - tozdan (5; 7 dəqiqə), 3-cü dərəcəyədək (30; 40 dəqiqə), möhkəmlik (0,8;0,62), zərbəyə qarşı davamlılıq (40;45sm), elastiklik (1;3 mm) və adqeziya (1; 2 bal) göstərici ilə xarakterizə olunublar.

Beləliklə, İM mühitində polimerləşmə prosesində alınan polimetakrilatlar yüksək çıxım və orta molekulyar kütləsi ilə xarakterizə olunurlar və alınan məhsullar yağlara aşqar və örtükəmələgətirici tərkib kimi tətbiq oluna bilərlər.

NƏTİCƏLƏR

1. Qarışqa və sirkə turşusu əsasında, amin komponenti kimi morfolin, N-metilpirrolidon və di-, trietilamindən istifadə etməklə sintez olunmuş, neytral təbiətli İM bir sıra polimetakrilatların sintezində ilk dəfə olaraq həlledici mühit kimi istifadə edilmişdir.
2. Metakril turşusunun metil, butil, oktil və desil efirlərinin qeyd edilmiş İM-ləri mühitində polimerləşmə proseslərinin sistemli(53) tədqiq əsasında müəyyən olunmuşdur ki, ion təbiətli həlledicinin polimerin alınma prosesi və son məhsulun xassələrinə böyük təsiri vardır. Göstərilmişdir ki, İM-dən reaksiya mühiti kimi istifadə etdikdə, üzvi həlledici – benzolda aparılan polimerləşmə prosesi ilə müqayisədə, alınan məhsullar yüksək çıxım (71-95% kütlə) və orta molekulyar kütlə göstəricisi ilə (300000÷2000000) (53)(54) xarakterizə olunurlar.
3. N-metilpirrolidon və sirkə turşusu əsasında sintez edilmiş İM mühitində butilmetakrilatın bəzi kinetik parametrləri tədqiq olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, İM mühitində aktivləşmə enerjisi (26,2 kC/mol) benzol mühiti ilə müqayisədə (34,87 kC/mol) nisbətən aşağıdır. Sistemli tədqiqatlar əsasında müəyyən olunmuşdur ki, İM polimerlərin sintez reaksiyalarında istifadə olunan ənənəvi həlledicilərə effektiv alternativ ola bilər, İM polimerlərin yüksək çıxımı ilə yanaşı molekulyar kütləsini tənzimləməyə imkan verir və prosesin ekoloji cəhətdən əlverişli olub, həlledicinin çoxsaylı istifadəsini təmin edir.
4. İM mühitində sintez olunmuş polimetakrilatların nisbətən yüksək termiki stabilliklə xarakterizə olunduqları müəyyən edilmişdir. Belə ki, İM - dietilammoniumformiat mühitində sintez edilmiş polibutilmetakrilat

250⁰C-dən başlayan kütlə itkisi ilə xarakterizə olunur, 647⁰C-də qalıq kütlə 26,1% təşkil edir.

5. Morfolin və sulfat turşusu əsasında turşu təbiəti İM-nin – morfolinhidro-sulfatın sintez şəraiti işlənib hazırlanmışdır. Morfolinhidrosulfatın strukturu İQ- və NMR- ilə təsdiq edilmişdir. Sintez edilmiş İM–morfolinhidrosulfat, həmçinin N-metilpirrolidonhid-rosulfatdan katalitik sistem kimi istifadə etməklə metakril turşusunun oktil və desil efirlərinin yüksək çıxımla (95-96% kütlə) sintez şəraiti işlənib hazırlanmışdır.
6. N-metilpirrolidonasetat tərkibli İM mühitində butilmetakrilatın stirolla monomerlərin 85-90:15-10 nisbətərində birgəpolimerləri sintez edilmişdir. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Aşqarlar Kimyası İnstitutunda aparılan tədqiqatlar əsasında qeyd edilən birgəpolimerlərdən sintetik yağ– pentaeritritə özlülük aşqarı kimi tətbiqinin effektiv olduğu müəyyən edilmişdir.
7. İM mühitində sintez edilmiş polimetil- və polibutilmetakrilat əsasında alınmış örtüklərin xassələri tədqiq edilmiş və onların birləşdirici komponent kimi örtükəmələgətirən tərkib kimi istifadəsinin perspektiv olduğu müəyyən edilmişdir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ŞƏRH EDİLMİŞDİR

1. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашова С.Д. Морфолинформатная ионная-жидкость в качестве реакционной среды в процессе полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты / 1st International Scientific Conference of Young scientist and specialists, 15-16 october, Baki-2014, p. 387
2. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашова С.Дж. Исследование процесса полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в среде ионной жидкости / Akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı, 2014, s.103-104
3. Ибрагимова М. Д., Азизов А. Г., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф. М., Юсифзаде Ф. Ю., Дадашева С. Д. Применение ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора // Химия в интересах устойчивого развития, 2015, Т.23, №2 , с.225-233

4. Ибрагимова М. Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф. М., Юсифзаде Ф. Ю., Дадашева С. Д., Нагиев В.А. Ионная жидкость в качестве реакционной среды в радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, Т16, №1 (61), с.48-53
5. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С. Д., Нагиев В.А. Ионные жидкости – «зеленые растворители» в синтезе полимеров / “XXI əsrdə ekologiya və torpaqsüənəşliq elmlərin aktual problemləri” IV Respublika elmi konfransının materialları, 2015, s.53-54
6. İbrahimova M.C. , Əzizov A.H., Nağıyev V.Ə., Paşayeva Z.N., Əbduləliyev Ə.M., Seyidova S.Ə., Abdullayeva X.Ə. Qarışqa və sirkə turşusu əsasında yeni tərkib ion mayələrinin sintezi və həll edici kimi tədqiqi / Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans, II hissə 2015 s.145-148
7. İbragimova M.D., Talibov A.Q., Pashayeva Z.N., Nuriyev L.Q., Kerimov P.M., Abdullayeva F.M., Yusifzade F.Y. Ionic liquid catalysts in the synthesis of octyl ether methacrylic acid / Azərbaycan national academy of sciences council of young scientists and specialists Academic Science Week - International Multidisciplinary Forum, 2015, p. 396
8. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С.Д., Нагиев В.А. Полимеризация бутилового эфира метакриловой кислоты в ионных жидкостях / Gənc tədqiqatçıların ümumimillli lider H.Əliyevin 92 illik yubleyinə həsr olunmuş III Beynəlxalq Elmi Konfransı, Qafqaz Universiteti 2015, s153-155
9. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С.Д., Нагиев В.А. Ионные жидкости в качестве реакционной среды в процессе полимеризации эфиров метакриловой кислоты / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III respublika konfransının materialları, Sumqayıt, 2015 s.42
10. Ибрагимова М. Д., Мамедова П. Ш., Пашаева З.Н., Ибрагимова Т.А., Абдуллаева Ф. М., Юсифзаде Ф. Ю. Антимикробные свойства сополимеров стирола с бутиловым эфиром метакриловой кислоты, синтезированных в ионно-жидкостной среде // Журнал Мир нефтепродуктов, 2016, №5, с.19-22

11. Ibragimova M.C., Pashayeva Z.N., Yusifzadə F.Y., Dadashova S.D., Nağıyev V.A., Abdullayeva F.M Synthesis and Polymerization of Ester of Methacrylic Acid with Participation of Ionic Liquids / International Conference on Chemical Sciences 6-9 aug., 2016. Alex.Egypt s.128-129
12. Ibragimova M.J., Isakov E. U., Pashayeva Z.N., Yusifzade F. Y., Abdullayeva F. M., Qasanova E. I. Poly (butylmethacrylate) synthesized in an ionic-liquid solvent – like oil additives for viscosity // East European Scientific Journal, 2016 ,v9, p.118-119
13. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С.Д., Нагиев В.А. Полимеризация эфиров метакриловой кислоты и сополимеризация их со стиролом в ионно-жидкостной среде / Gənc tədqiqatçıların ümumimilli lider N.Əliyevin 93 illik yubleyinə həsr olunmuş IV Beynəlxalq Elmi Konfransı, Qafqaz Universiteti, 2016, s.180
14. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф. Ю., Нагиев В.А., Дадашева С. Д. Ионные жидкости в качестве катализатора и растворителя в реакциях синтеза и полимеризации децилового эфира метакриловой кислоты / Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии», проводимой ФГУП «НИИ полимеров», 2016, с.100-102
15. Ибрагимова М.Д., Исаков Е.У., Пашаева З.Н., Юсифзаде Ф.Ю., Нагиев В.А., Дадашова С.Д. Сопolíмеры бутилового эфира метакриловой кислоты со стиролом, синтезированные в ионно-жидкостной среде, в качестве вязкостных присадок к смазывающим маслам / IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, 2016, с.120
16. Ibrahimova M.C., Isakov E.U., Yusifzade F.Y., Abdullayeva F.M., Nagiyev V.A., Dadashova S.D. Integration Processes of the world science in the 21st century ,Ganja – Azerbaijan, 2016, p. 64-65
17. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Пашаева З.Н., Сеидова С.А., Абдуллаева Ф.М., Ахмедбекова С.Ф., Абдуллаева Х.А. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты и физико-химические методы их исследования // Qafqaz Universiteti 2016, №1, s.101-107
18. Пашаева З.Н. Ионная жидкость в качестве реакционной среды в процессе полимеризации октилового эфира метакриловой

- кислоты / Polimer materialları institutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda respublika elmi konfransı, 20-21 oktyabr, Sumqayıt – Azərbaycan, 2016, s.78
19. Пашаева З.Н., Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М., Нуриев Л.Г., Керимов П.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашова С.Д. Применение ионных жидкостей в реакциях синтеза эфиров (мет)акриловых кислот // Elmi əsərlər, 2016, cild 1, № 3, s.271-275
 20. Ибрагимова М.Д., Велиева Ф. М., Пашаева З.Н., Юсифзаде Ф.Ю., Абдуллаева Ф.М., Нагиев В.А. Некоторые кинетические параметры процесса радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в ионной жидкости // Журнал химия и химическая технология, 2016. Т. 59. Вып. 12. с. 75-79
 21. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Нагиев В.А., Дадашева С. Д. Радикальная полимеризация децилового и октилового эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде//Клеи,герметики, технологии, 2017,№1, с.30-35
 22. Ибрагимова М. Д., Абдуллаева Ф. М., Юсифзаде Ф.Ю., Нагиев В.А, Дадашева С. Д. Радикальная полимеризация бутилового эфира метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде // Вестник ВГУ, серия Химия. Биология. Фармация. 2017, №1, с. 21-27
 23. Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М. Ионные жидкости в качестве реакционной среды в процессе полимеризации эфиров метакриловой кислоты / VIII Научная конференция молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017", Москва – Россия, 2017, с.220

Зиярет Наги кызы Пашаева

Синтез и полимеризация алкил (C₁, C₄, C₈, C₁₀) акрилатов с использованием ионных жидкостей в качестве катализатора и реакционной среды

РЕЗЮМЕ

Ионные жидкости (ИЖ), благодаря присущим им комплексу физико-химических свойств, соответствующие принципам «зеленой химии», привлекли огромное внимание исследователей как в качестве катализатора, так и реакционной среды.

Диссертационная работа посвящена исследованию ИЖ в реакциях синтеза в качестве катализатора, а также реакционной среды в радикальной полимеризации эфиров метакриловой кислоты (метиловый, бутиловый, октиловый, дециловый). Проведенным циклом исследований разработаны условия синтеза указанных метакриловых эфиров с высоким выходом целевого продукта (90-95%масс). В качестве реакционной среды использованы ИЖ на основе муравьиной и уксусной кислоты. В качестве аминного компонента в реакциях синтеза указанных ИЖ использованы морфолин, N-метилпирролидон, ди-, триэтиламины.

Установлено, что при прочих одинаковых условиях полимеризации, степень превращения метакрилатов в среде исследуемых ИЖ значительно выше, чем в среде органического растворителя - бензола. При этом обеспечивается, также относительно высокая средняя молекулярная масса полученных полимерных продуктов. Рассчитанные значения энергии активации полимеризации бутилметакрилата (в среде ИЖ $E=26,2$ кДж/моль, в среде бензола $E=33,9$ кДж/моль) подтвердили высокую скорость реакции полимеризации в среде ИЖ, что объясняется влиянием ионной среды на реакции роста (уменьшение энергии активации) и обрыва цепи (увеличение вязкости реакционной системы – гель-эффект). Порядок реакции по концентрации мономера в ИЖ равен 1, а по инициатору 0,5.

Синтезированные в ИЖ средах полиметил и полибутилметакрилат исследованы в качестве пленкообразующего, а сополимеры полибутилметакрилата со стиролом в качестве антимикробных присадок к синтетическому маслу, а также вязкостных присадок.

Ziyaret Nagi gizi Pashayeva

Synthesis and polymerization alkyl (C_1, C_4, C_8, C_{10}) of akrilates with use of ionic liquids as the catalyst and the reactionary medium

ABSTRACT

The Ionic Liquids (IL) which correspond to the principles of green chemistry through the complex of physic-chemical properties attract a great attention of researchers as the catalyst and so the reactionary medium.

In the presented work has been shown the results of research of radical polymerization of the esters (methyl, butyl, oktyl, desyl) of methacrylic acid in the medium of IL based on formic and acetic acid. As an amine component in reactions of synthesis of IL have been used morpholine, N-methylpyrrolidone, di - triethylamines.

The influence of a ratio of IL to monomers, concentration and the nature of the radical initiator and also polymerization duration on conversion of methacrylic monomer was studied. Under other identical conditions extent of polymerization of transformation of ether of methacrylic acid in the medium of IL is much higher, than in the medium of organic solvent - benzene. The use as a reactionary medium of the specified IL promotes as well as the increase in molecular mass of the received polymeric product. By research of some kinetic parameters of process polymerization of butyl methacrylate that value of energy of activation $E=26,2$ kJ/mol of polymerization in IL medium were much lower, than energy of activation $E =33,9$ kJ/mol in the medium of benzene was established. The structures of the synthesized polymers were proved by the method of IR - and NMR - spectroscopy.

The developments of efficient methods for the synthesis of ether based on (meth) acrylic acids are of practical interest. The reaction of the synthesis octyl and desyl ether of methacrylic acid, realization the process of interaction the corresponding acid and alcohol in the presence of a new, IL catalyst, morpholine and sulfuric acid was carried out. The application of indicated IL as a catalyst secures almost total conversion of the acid with a high yield of the desired product. The structure of ethers was confirmed from the data NMR¹H, ¹³C and IR spectroscopy.

In the medium of IL - N-metilpirrolidonacetate also copolymerization of butylmethacrylate with styrene were investigated. The synthesized copolymers have been applied as antimicrobial additives to synthetic oil - butyl ether of alkenylsuccinic acid, and also viscous additives to synthetic ester oil - pentaerythritol.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

На правах рукописи

ЗИЯРЕТ НАГИ кызы ПАШАЕВА

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛ (C₁, C₄, C₈, C₁₀)
АКРИЛАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА И РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ**

Специальность: 2304.01 – “Химия макромолекул”

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Сумгайыт – 2017