

Əlyazması hüququnda

QƏDIMOVA HUMAYƏ ƏLİ QIZI

**MALEIN ANHİDRİDİNİN ALLİL VƏ VINİL
MONOMERLƏRİLƏ BİRGƏ
POLİMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ ONLAR
ƏSASINDA SORBENTLƏRİN ALINMASI**

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

B A K I - 2 0 1 4

**İş Bakı Dövlət Universitetinin Yüksəkmolekullu birləşmələr
kimyası kafedrasında yerinə yetirilmişdir**

Elmi rəhbər: k.e.d., prof. **O.H.Əkbərov**

Rəsmi opponentlər: k.e.d. **N.A.Zeynalov**

k.e.d., prof. **E.İ. Əhmədov**

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

(Polimerlərin və qeyri-üzvi maddələrin emalı texnologiyası
kafedrası)

Müdafiyə «05 »_12_____ 2014-cü il saat _____da AMEA
M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
nəzdində D.01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında
keçiriləcəkdir. (AZ1143 Bakı, H.Cavid pr. 29A)

E-mail: itpecht@itpecht.ab.az

Dissertasiya ilə AMEA Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun
kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « » _____ 2014-cü ildə göndərilmişdir.

D.01.021 Dissertasiya Şurasının

Elmi katibi

k.e.n. S.Ə.Əliyeva

На правах рукописи

Кадимова Гумая Али кызы

**Синтез сополимеров малеинового ангидрида с
аллиловым и виниловым мономерами и получение
сорбентов на их основе**

2304 . 01-Макромолекулярная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

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

БАКУ-2014

İşin ümumi xarakteristikası

Mövzunun aktuallığı. Makromolekulunda reaksiya qabiliyyətli atom və qruplar saxlayan polimerlər həm onların müxtəlif istiqamətli kimyəvi çevrilmələrinin tədqiqi, həm də bu tip polimerlər əsasında praktiki-faydalı materialların alınma imkanlarının öyrənilməsi baxımından çox böyük önəm kəsb edirlər. Belə polimerlər qrupundan biri də malein anhidridinin müxtəlif vinil və allil monomerlərlə alınan birgə polimerlərdir. Makromolekulun əsas zəncirində olan malein anhidridi həlqələrinin çox yumşaq şəraitdə su, spirtlər, aminlər və başqa kimyəvi birləşmələrlə açıla bilməsi bu birləşmələrin məqsədyönlü kimyəvi çevrilmələr aparmaqla müxtəlif məqsədlər üçün istifadə oluna bilən polimer materialların alınmasına imkan verir. Sənaye əhəmiyyətli bəzi deemulqatorlar, epoksid kompozisiyaları, eləcə də bir çox xüsusi təyinatlı materiallar malein anhidridi birgə polimerləri əsasında hazırlanır. Digər tərəfdən, radikal homopolimerləşməyə meyli olmayan malein anhidridinin müxtəlif somonomerlərlə asanlıqla birgə polimerlər əmələ gətirməsi sənaye məhsulu olan malein anhidridinin polimerləşmə qabiliyyətinin tədqiqi baxımından da əhəmiyyətlidir. Deyilənləri nəzərə alaraq, malein anhidridinin müxtəlif istiqamətli kimyəvi çevrilmələri sahəsində aparılan tədqiqat işlərini aktual hesab etmək olar.

Təqdim olunan dissertasiya işi malein anhidridinin bir sıra vinil və allil monomerləri (stirol, vinilbutil efiri, allilpropionat, hepten - I) ilə binar və üçlü birgə polimerlərinin sintezi, birgə polimerlərin tor quruluşlu polimerlərə çevrilməsi və sonuncuların ağır metal ionlarına qarşı sorbsiya xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

İşin məqsədi

- malein anhidridi, allilpropionat, hepten-I, stirol və vinilbutil efiri əsasında binar və üçlü birgə polimerlərin sintezi;
- sintez olunmuş binar və üçlü birgə polimerlərin trietanolamin, qliserin və heksametilendiaminlə tor quruluşlu polimerlərə çevrilmə şəraitinin öyrənilməsi;
- binar və üçlü birgə polimerlərin monoallil efirlərinin alınması və onların metilmetakrilatla strukturlaşması yolu ilə tor quruluşlu polimerlərə çevrilməsi;
- malein anhidridi birgə polimerləri əsasında alınmış tor quruluşlu polimerlərin mis (II) və uranil ionlarına qarşı sorbsiya göstəricilərinin təyini;

- mis (II) və uranil ionlarının sintez olunmuş sorbentlərlə sulu məhluldan sorbsiyasının kinetik və termodinamik parametrlərinin və sorbsiya mexanizminin müəyyən edilməsi.

İşin elmi yeniliyi

- malein anhidridinin allilpropionat, hepten –I və vinilbutil efiri ilə binar, allilpropionat və stirolla, allilpropionat və vinilbutil efiri ilə, hepten-I və stirolla, vinilbutil efiri və stirolla üçlü birgə polimerləri sintez edilərək onların sintez şəraiti, tərkibi və quruluşu öyrənilmişdir;

- müəyyən edilmişdir ki, monomer qarışığı tərkibindən asılı olmayaraq ekvimolyar tərkibli binar, tərkibində 50 mol % malein anhidridi olan üçlü birgə polimerlər alınır və bu hal malein anhidridinin somonomerlərlə donor-akseptor molekulyar komplekslər əmələ gətirməsilə izah olunmuşdur;

- sintez olunmuş binar və üçlü birgə polimerlərin polifunksional birləşmələrlə reaksiyası, eləcə də birgə polimerlərin monoallil efirlərinin metilmetakrilatla strukturlaşması yolu ilə tor quruluşlu polimerlərin alınma şəraiti öyrənilmişdir;

- tor quruluşlu polimerlərin mis (II) və uranil ionlarını sulu məhlullardan sorbsiyası tədqiq edilmiş və sorbsiyanın kinetik və termodinamik parametrləri təyin edilərək sorbsiyanın mexanizmi haqqında mülahizə söylənilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti

Malein anhidridinin yuxarıda adları çəkilən monomerlərlə binar və üçlü birgə polimerlərinin və onlar əsasında tor quruluşlu polimerlərin əlverişli preparativ sintez üsulu işlənib hazırlanmışdır. Tor quruluşlu polimerlərin mis (II) və uranil ionlarının sulu məhlullardan çıxarılması üçün effektiv sorbent olduqları müəyyən edilmişdir.

İşin həcmi və quruluşu

Ümumi həcmi kompüterdə yığılmış 151 səhifə olan dissertasiya işi girişdən, tədqiq olunan mövzuya aid ədəbiyyat icmal və aparılmış tədqiqatların təcrübi nəticələrinin təhlilini əks etdirən 4 fəsildən, ümumiləşdirilmiş nəticələrdən və 152 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işində 29 cədvəl və 40 şəkil vardır.

Birinci fəsildə malein anhidridinin müxtəlif somonomerlərlə radikal birgə polimerləşməsinin qanunauyğunluqları, alınan birgə polimerlərin tərkibi, quruluşu, tətbiqinə aid ədəbiyyat məlumatları təhlil edilərək ümumiləşdirilmişdir. Bu fəsildə həmçinin, ağır metal ionlarının polimer-sorbentlər vasitəsilə sulu məhlullardan çıxarılması haqqında son 10-15 ildə çap olunmuş tədqiqat işlərinin xülasəsi verilmişdir.

İkinci fəsil malein anhidridinin vinilbutil efiri, allilpropionat və hepten-I ilə binar, allilpropionat və stirolla, vinilbutil efiri və stirolla, hepten-I və stirolla, vinilbutil efiri və allilpropionatla üçlü birgə polimerlərinin sintezinə həsr olunmuşdur. Binar və üçlü birgə polimerlərin çıxımına və xarakteristik özlülüyünə müxtəlif amillərin təsirinə öyrənilməsinə, eləcə də birgə polimerlərin tərkibi və quruluşunun təyininə aid nəticələr bu fəsildə şərh olunur.

Üçüncü fəsildə sintez olunmuş binar və üçlü birgə polimerlərin polifunksional birləşmələrlə (trietanolamin, qliserin, heksametilendiamin) reaksiyası və birgə polimerlərin monoallil efirlərinin metilmetakrilatla radikal strukturlaşması ilə tor quruluşlu polimerə çevrilmələrinə aid nəticələr verilmişdir. Bu fəsildə birgə polimerlə tikici agentin mol nisbətinin, temperaturun, reaksiya müddətinin tor quruluşlu polimerin çıxımına təsiri və reaksiya məhsullarının analizinə aid təcrübi nəticələr təhlil olunur.

Dissertasiyanın dördüncü fəslə malein anhidridinin sintez olunmuş binar və üçlü birgə polimerləri əsasında alınmış tor quruluşlu polimerlərlə mis (II) və uranil ionlarının sulu məhluldan sorbsiyasının tədqiqinə həsr olunmuşdur. Tor quruluşlu polimerlərin 0,1 N NaOH məhluluna görə statik mübadilə tutumunun, sorbsiya dərəcəsinin mühitin xarakterindən, ionların qatılığından, temperatur və kontakt müddətindən asılılığına, təcrübi nəticələrin Ləngimür və Freyndlax modellərində işlənməsinə və sorbsiyanın kinetik və termodinamik parametrlərinin təyininə aid nəticələr, eləcə də sorbsiyanın mexanizmi haqqında mülahizələr bu fəsildə şərh olunur.

İşin məzmununun çap edilməsi və aprobeşiyası. Dissertasiya materiallarına aid 6 elmi məqalə, 6 məruzə tezisləri çap edilmişdir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfrans və simpoziumlarda məruzə edilərək müzakirə edilmişdir.

Ümummilli lider Heydər Əliyevin 87-ci ildönümünə həsr olunmuş IV Respublika Elmi konfransının materialları (Bakı, 2010), V Ümumrusiya Karqın Konfransı “Polimerlər-2010” (Moskva, 2010), Ümummilli lider Heydər Əliyevin 88-ci ildönümünə həsr olunmuş V Respublika Elmi konfransının materialları (Bakı, 2011), Sumqayıt Dövlət Universitetinin 50 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları (Sumqayıt, 2012), akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” adlı Respublika Elmi Konfransının materialları (Sumqayıt, 2013), “Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri) aktual

problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu” Beynəlxalq konfrans (Bakı, 2014). Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası kafedrasının elmi-tədqiqat işlərinin planına (dövlət qeydiyyat nömrəsi 0106AZ 00473, 0106AZ 472, 0109AZ 2135) uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

İşin əsas məzmunu

Malein anhidridinin binar və üçlü birgə polimerlərinin sintezi

Binar birgə polimerlərin sintez şəraitinin öyrənilməsi

Malein anhidridinin (MA) allilpropionat (AP), hepten-1 (HP) və n.butilvinil efiri (VBE) ilə binar birgə polimerləri somonomerlərin azobisizobutironitril (AIBN) iştirakilə həlledicidə radikal birgə polimerləşməsi reaksiyası ilə sintez edilmişlər. Malein anhidridinin binar birgə polimerlərinin sintezi üçün istifadə edilən AP, HP və VBE-nin seçilməsi belə bir mülahizə ilə əlaqədardır ki, birincisi, göstərilən üç somonomerdən heç biri, eləcə də MA radikal homopolimerləşməyə meyilli deyildir, ikincisi, somonomerlərdən AP və HP üçün radikal polimerləşmənin sürətini azaldan “zəncirin deqradasiya ötürülməsi” xarakterikdir, üçüncüsü, seçilən somonomerlər molekullarının tərkibinə və quruluşuna görə bir-birindən fərqlənirlər. Somonomerlərin bu xüsusiyyətlərinin onların MA ilə birgə polimerləşməsinə və alınan birgə polimerin orta molekul kütləsinə, quruluşuna və çıxımına təsirinin araşdırılması müəyyən maraq kəsb edir. Deyilənləri nəzərə alaraq, MA-nın AP, HP və VBE ilə binar birgə polimerlərinin çıxımına və xarakteristik özlülüyünə monomerlərin mol nisbətində və cəm qatılığının, inisiator qatılığının, temperaturun və reaksiya müddətinin təsiri öyrənilmişdir. 1-ci cədvəldə monomerlərin müxtəlif mol nisbətində aparılmış təcrübələrin nəticələri verilmişdir. Alınan nəticələrin müqayisəsi göstərir ki, hər üç somonomerlərin MA ilə binar radikal birgə polimerləşməsində birgə polimerin çıxımının və xarakteristik özlülüyünün maksimum qiymətləri (71,2-81,1%, 0,2-0,37dl/q) monomerlərin ekvimolyar nisbətində müşahidə olunur. Monomerlərin hər hansı birinin ekvimolyar nisbətdən artıq götürülməsi həm çıxımın, həm də xarakteristik özlülüyün azalmasına səbəb olur. Birgə polimerləşmənin bu nəticələrini təhlil etməzdən əvvəl radikal homopolimerləşməyə meyilli olmayan AP, HP və VBE-nin MA ilə radikal inisiatorları iştirakilə birgə polimer əmələ gətirmələrinin səbəbi üzərində dayanaraq π -Rabitə elektronları sıxlığının karbonil qrupları hesabına zəiflədiyi MA güclü elektron akseptoru olaraq molekulunda π - rabitə elektronları sıxlığının yüksək olduğu, eləcə də sərbəst

elektron cütlərinə malik atomları olan monomerlərlə π - π və π - n tipli donor-akseptor kompleksləri əmələ gətirir. π - Rabitə elektronları sıxlığının yenidən paylandığı belə komplekslər çox asanlıqla uzanmaqda olan radikallara (aktiv mərkəzlərə) birləşərək kinetik zənciri davam etdirirlər. VBE, AP və HP-nin MA ilə donor-akseptor kompleksləri əmələ gətirmələri haqqında ədəbiyyat məlumatları mövcuddur. Məsələn, VBE-nin həm π -rabitə elektronları, həm də oksigen atomunun sərbəst elektron cütləri MA-nın π - rabitə orbitalları ilə π - π və π - n - kompleksləri əmələ gətirə bilər.

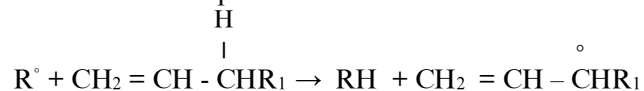
Cədvəl 1. Birgə polimerin çıxımına (α) və xarakteristik özlülüyünə ($[\eta]$) monomerlərin mol nisbətində təsiri

[MA]:[somonomer]	MA - VBE		MA - AP		MA - HP	
	α , %	$[\eta]$, dl/q	α , %	$[\eta]$, dl/q	α , %	$[\eta]$, dl/q
1 : 1	81,2	0,29	71,2	0,2	76,3	0,21
2 : 1	73,6	0,28	64,3	0,18	67,1	0,20
3 : 1	67,2	0,28	53,4	0,17	52,4	0,19
1 : 2	71,7	0,27	47,6	0,13	51,6	0,16
1 : 3	65,0	0,26	38,3	0,10	36,5	0,12
1 : 4	57,3	0,26	25,0	0,07	29,4	0,09

Ancaq birgə polimerləşmənin gedişində π - π - kompleksinin rolu daha çoxdur. AP və HP-in MA ilə birgə polimerləşməsində π - π - komplekslərinin əmələ gəlməsi UB - spektroskopiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, VBE, AP və HP MA ilə ekvimolyar tərkibli (1:1 nisbətində) komplekslər əmələ gətirir və bu komplekslərin az poliar həlledicilərdə tarazlıq əmələgəlmə sabitləri MA-VBE sistemi üçün 0,20-0,25 (tsikloheksan), MA-AP sistemi üçün 0,119 (heptan), MA-HP sistemi üçün 0,18 (heptan) l/mol-dur. Deməli, radikal homopolimerləşməyə meyilli olmayan VBE, AP və HP-nin MA ilə kifayət qədər yüksək çıxımla, nisbətən yüksək molekul kütləli birgə polimerlər əmələ gətirməsi monomerlər arasında donor-akseptor qarşılıqlı təsirlə izah oluna bilər.

VBE, AP və HP-nin MA ilə binar birgə polimerləşməsi zamanı monomerlərin ekvimolyar nisbətində müşahidə olunan yüksək çıxım və xarakteristik özlülük (cədvəl1) polimerləşən sistemlərdə ekvimolyar tərkibli donor-akseptor komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Bu həm də

belə bir təcrübi nəticələrlə təsdiq olunur ki, monomerlərdən hər hansı birinin ekvimolyar nisbətdən artıq götürülməsi həm çıxımın, həm də xarakteristik özlülüynün azalmasına səbəb olur. Bu azalma, göründüyü kimi AP və HP molekullarında π -rabitəyə görə α -vəziyyətdə olan metilen qrupunun mütəhərrik hidrogen atomları hesabına “deqradasiya” ötürülməsinin sürətlənməsi ilə əlaqədardır



Alınmış allil radikallarında tək elektronun sıxlığı π -rabitə elektronlarının sıxlığı ilə qoşulduğundan onun reaksiya qabiliyyəti zəifləyir və birgə polimerləşmənin sürəti azalır.

Monomerlərin müxtəlif mol nisbətlərində alınan birgə polimerlərin praktiki olaraq ekvimolyar nisbətdə alınması da birgə polimerləşmənin əsasən donor-akseptor komplekslərin iştirakilə baş verdiyini sübut edir

AP, HP və VBE -nin MA ilə radikal binar birgə polimerləşməsi zamanı alınan birgə polimerin çıxımı və xarakteristik özlülüynünə AIBN-in qatılığının təsirinə aid nəticələr göstərir ki, inisiator qatılığının birgə polimerləşmənin nəticələrinə təsirinə xarakteri inisiator iştirakilə radikal homo -və birgə polimerləşmə reaksiyaları üçün xarakter olan ümumi qanunauyğunluqlarla eynidir. Beləki, inisiatorun qatılığı artırıldıqca birgə polimerin çıxımı yüksəldiyi halda, xarakteristik özlülük azalır. Inisiator qatılığının $(12,0 - 15,0) \cdot 10^{-2}$ mol/l qiymətində birgə polimerin çıxımı 82,5 - 88,0 % olmasına baxmayaraq, xarakteristik özlülüynü xeyli aşağıdır (0,11-0,23 dl/q). Ona görə də inisiatorun işçi qatılığı olaraq birgə polimerin kifayət qədər yüksək çıxımının (71,2- 81,1 %) və xarakteristik özlülüynünün (0,20 - 0,37 dl/q) alındığı $8,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l götürülmüş və sonrakı təcrübələr seriyası AIBN-in göstərilən qatılığında aparılmışdır.

AP, HP və VBE -nin MA ilə binar birgə polimerləşməsinin işçi temperaturunu müəyyən etmək üçün 60-90°C həddində təcrübələr aparılmışdır. Alınan nəticələr göstərir ki, hər üç monomerin MA ilə birgə polimerləşməsində temperaturun yüksəlməsilə birgə polimerin çıxımı artır, xarakteristik özlülüynü isə azalır. Temperaturun artırılması ilə çıxımın yüksəlməsi həm polimerləşmənin ümumi sürətinin (uzanma mərhələsinin), həm də inisiatorun parçalanma sürətinin artması ilə əlaqədardır. Birgə polimerin çıxımından fərqli olaraq onun xarakteristik özlülüynünün azalması

iki səbəblə əlaqədar ola bilər. Birincisi, temperaturun yüksəlməsi ilə qırılma reaksiyalarının sürətinin uzanma reaksiyasının sürətinə nisbətən daha çox artması (bu hal zəncivari radikal polimerləşmə reaksiyaları üçün xarakterikdir), ikincisi, temperaturun artması ilə əlavə reaksiyaların, xüsusilə, zəncirin ötürülməsi reaksiyalarının sürətlənməsi. Sonuncu hal xüsusilə, allil qruplu monomerlərin (allilpropionat və hepten-1) birgə polimerləşməsində daha çox ehtimallıdır. Bunu alınan nəticələr də sübut edir. Beləki, temperaturun 60°C-dən 90°C-dək yüksəldilməsində xarakteristik özlülüynün qiyməti MA-VBE birgə polimeri üçün 0,38 dl/q-dan 0,28 dl/q-a qədər azalır, MA-AP və MA-HP birgə polimerləri üçün xarakteristik özlülük 0,24-0,25 dl/q-dan 0,14-0,16 dl/q-dək azalır. MA-nın VBE, AP və HP ilə birgə polimerləşməsinin nəticələrinə monomerlərin cəm qatılığı və reaksiya müddətinin təsirini əks etdirən təcrübi göstərir ki, monomerlərin cəm qatılığı və reaksiya müddətinin dəyişdirilməsi birgə polimerin çıxımına təsir göstərdiyi halda alınan birgə polimerlərin xarakteristik özlülüklərinə praktiki olaraq təsir etmir və ya bu təsir olduqca azdır. Məsələn, monomerlərin cəm qatılığının 1,0 mol/l-dən 5,0 mol/l-dək artırılmasında çıxım 37,3-41,6 % -dən 74,5-83,6%-dək artdığı halda xarakteristik özlülük MA-VBE sistemi üçün 0,30- 0,37, MA-AP sistemi üçün 0,18-0,21, MA-HP sistemi üçün isə 0,19-0,21 dl/q həddində dəyişir. Buna oxşar hal reaksiya müddətinin 1 saatdan 5 saata qədər artırılmasında da müşahidə edilir: birgə polimerin çıxımı 26,8-34,9%-dən 74,0-85,8%-dək artır, xarakteristik özlülük isə 0,28-0,34 (VBE), 0,15-0,19 (AP) və 0,19-0,21 dl/q (HP) həddində olur. Müxtəlif amillərin binar birgə polimerləşmənin nəticələrinə təsirinə aid alınmış təcrübi məlumatları ümumiləşdirərək belə söyləmək olar ki, MA-nın VBE, AP və HP ilə radikal birgə polimerləşməsində alınan birgə polimerlərin kifayət qədər yüksək çıxımını (71,2-81,1%) və xarakteristik özlülüynünü (0,20-0,29 dl/q) təmin edən aşağıdakı təcrübə şəraitini işçi şərait kimi qəbul etmək olar: monomerlərin mol nisbəti 1:1, cəm qatılıq 4,0 mol/l, inisiatorun qatılığı $8,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l, temperatur 80°C, reaksiya müddəti 3 saat. Bu şəraitdə MA-nın öyrənilən somonomerlərlə birgə polimerləşməsinin nəticələrini müqayisə etdikdə aydın olur ki, MA-VBE sistemi üçün nəticələr MA-AP və MA-HP sistemləri üçün alınan nəticələrdən daha yaxşıdır. Sonuncu iki sistem üçün alınan nəticələr bir-birindən o qədər də fərqlənmir. Radikal homopolimerləşməyə meyilli olmayan və MA ilə kompleks-radikal mexanizmi üzrə birgə polimerləşməyə daxil olan bu üç somonomer üçün alınan nəticələr əslində bir-birinə çox yaxın olmalı idi, lakin MA-AP və MA-HP sistemlərində allil qrupu vasitəsilə zəncirin “deqradasiya” ötürülməsi

ehtimalının böyük olması bu sistemlərdə alınan birgə polimerlərin həm çıxımının, həm də xarakteristik özlülüyünün aşağı alınmasına səbəb olur.

Üçlü birgə polimerlərin sintez şəraitinin öyrənilməsi

Malein anhidridi - allilpropionat -stirol, malein anhidridi- hepten-1-stirol malein anhidridi-n.butilvinil efiri-stirol və malein anhidridi - allilpropionat -n.butilvinil efiri üçlü birgə polimerləri somonomerlərin AIBN iştirakilə həlledicidə radikal birgə polimerləşməsi reaksiyası ilə sintez edilmişlər. 2-ci cədvəldə alınan üçlü birgə polimerlərin çıxımına və xarakteristik özlülüyünə monomerlərin mol nisbətindən təsirinə aid nəticələr verilmişdir.

Cədvəl 2. Üçlü birgə polimerlərin çıxımına (α) və xarakteristik özlülüyünə ($[\eta]$) monomerlərin mol nisbətindən təsiri

Monomerlərin mol nisbəti *)	MA-AP-VBE		MA-VBE-St		MA-HP-St		MA-AP-St	
	α , %	$[\eta]$, dl/q	α , %	$[\eta]$, dl/q	α , %	$[\eta]$, dl/q	α , %	$[\eta]$, dl/q
1:1:1	58,3	0,33	68,9	0,72	69,2	0,64	64,1	0,65
2:1:1	65,7	0,38	83,7	0,75	77,3	0,67	78,6	0,71
3:1:1	66,4	0,39	85,1	0,75	79,7	0,66	80,7	0,73
1:2:1	55,1	0,26	66,8	0,69	58,0	0,45	56,1	0,40
1:3:1	48,5	0,22	63,7	0,68	53,2	0,30	46,8	0,33
1:1:2	63,1	0,34	72,6	0,73	68,0	0,67	68,8	0,66
1:1:3	60,5	0,31	75,8	0,70	73,2	0,70	73,4	0,69

*) Mol nisbətlər uyğun birgə polimerdə monomer adlarının yazılış ardıcılığına uyğundur.

Alınan nəticələr göstərir ki, ayrı-ayrı monomerlərin ekvimolyar nisbətdən artıq götürülməsi nəticələrə fərqli şəkildə təsir edir. Belə ki, MA-nın mol miqdarının ekvimolyar nisbətdə olduğundan 2 dəfə artıq götürülməsində

birgə polimerlərin çıxımı 58,3- 69,2 %-dən 65,7- 83,7%-ə, xarakteristik özlülük isə 0,33- 0,72 dl/q-dan 0,38- 0,75 dl/q- dək yüksəlir. MA- nın sonrakı artımı çıxım və xarakteristik özlülüyün qiymətində nəzərə çarpacaq dəyişikliyə səbəb olmur. Alınan bu nəticələri qiymətləndirərkən nəzərə almaq lazımdır ki, öyrənilən sistemlər akseptor (MA) - donor (D_1) – donor (D_2) üçlü sistemlərə aiddir və belə sistemlərdə iki tip donor- akseptor kompleksinin ($MA \cdots D_1$ və $MA \cdots D_2$) əmələ gəlməsi mümkündür. $MA:D_1:D_2=2:1:1$ nisbətində üçlü birgə polimerin yüksək çıxımını əmələ gələn iki tip π - π komplekslərinin maksimum qatılığa malik olmaları ilə izah etmək olar. Donor monomerlərin (VBE, AP, HP, St) mol miqdarlarının artırılması həm çıxımın, həm də xarakteristik özlülüyün azalmasına səbəb olur. Bu hal, donor monomerlərinin artıq mol miqdarında molekulyar komplekslərin əmələ gəlməsi üçün akseptor monomerin (MA) miqdarının kifayət etməməsi ilə əlaqədardır. Qeyd etmək lazımdır ki, donor monomerlərin artıq miqdarında çıxım və xarakteristik özlülüyün azalması AP və HP-in artıq mol miqdarında daha kəskin olur. Məsələn, MA-VBE-AP və MA-HP-St sistemlərində monomerlərin 1:3:1 nisbətində çıxım və xarakteristik özlülük 2:1:1 nisbətində alınan 65,7- 77,3% və 0,38- 0,67 dl/q qiymətlərindən 48,5 - 53,2% və 0,22 – 0,30 dl/q qiymətlərə qədər azalır. Bu nəticələr AP və HP üçün xarakter olan zəncirin “deqradasiya” ötürülməsinin sürətlənməsi ilə izah oluna bilər.

Üçlü birgə polimerlərin çıxımına və xarakteristik özlülüyünə AIBN-in qatılığının təsirinə aid alınmış təcrübi nəticələr göstərir ki, inisiyator qatılığının artırılması ilə alınan birgə polimerin çıxımı artdığı halda, xarakterik özlülük azalır. Birgə polimerin çıxımının atması inisiyator qatılığının artırılması ilə onun parçalanmasından əmələ gələn ilkin aktiv mərkəzlərin qatılığının yüksəlməsi və uzanma mərhələsində monomer molekullarının daha sürətlə sərf olunması ilə əlaqədardır. Özlülüyün azalmasını isə, görünür, hər bir aktiv mərkəzə birləşən monomer molekullarının orta sayının azalması ilə izah etmək lazımdır.

Sintez olunan üçlü birgə polimerlərin çıxımına və xarakteristik özlülüyünə temperaturun təsirinə aid təcrübi nəticələrdən aydın olur ki, öyrənilən bütün sistemlərdə temperaturun 60°-dən 90°-dək yüksəldilməsilə birgə polimerin çıxımı artır, xarakteristik özlülüğü isə azalır. “Deqradasiya” ötürülməsinin baş verdiyi MA-VBE-AP, MA-AP-St və MA-HP-St sistemlərində 60°C-də çıxım 60,2-71,5% alınarsa, 90° C-də birgə polimerin çıxımı 73,0-86,5 % təşkil edir; MA-VBE-St sistemi üçün bu göstərici uyğun olaraq 73,3 və 89,5%-dir. Xarakteristik özlülüyün qiymətləri isə 60°

C-də MA-VBE-AP , MA-AP-St və MA-HP-St sistemi üçün 0,41-0,73, MA-VBE-St sistemi üçün 0,76 dl/q olduğu halda, 90° C-də uyğun olaraq 0,30-0,62 və 0,70 dl/q-dır. Radikal polimerləşmə reaksiyaları üçün xarakter olan bu hal, temperaturun yüksəlməsilə birgə polimerləşmənin ümumi sürətinin artması ilə əlaqədardır ki, bunun da nəticəsində birgə polimerin çıxımı artır. Temperaturun yüksəlməsi həm də elementar mərhələlərin sürətini artırır, lakin bu artım qırılma reaksiyaları üçün daha çox olduğundan birgə polimerin xarakteristik özlülüyü azalır.

Monomerlərin cəm qatılığının 2,0 mol/l-dən 5,0 mol/l-ə qədər artırılmasında çıxımda müəyyən dərəcədə artım olsa da xarakteristik özlülükdə praktiki olaraq dəyişmə müşahidə olunmur. Reaksiya müddətinin 30 dəqiqədən 120 dəqiqəyə qədər dəyişməsində xarakteristik özlülük dəyişməyə də, çıxım nəzərə çarpacaq dərəcədə artır.

Öyrənilən müxtəlif amillərin MA-VBE-AP, MA-VBE-St, MA-HP-St və MA-AP-St polimerləşən üçlü sistemlərdə alınan birgə polimerin çıxımına və xarakteristik özlülüyünə təsirinin nəticələrinə əsasən, üçlü birgə polimerin kifayət dərəcədə yüksək çıxımını və xarakteristik özlülüyünü təmin edən aşağıdakı işçi şərait müəyyən edilmişdir: [MA]:[M₁]:[M₂]= 2:1:1, [AİBN] = 6,2x10⁻³ mol/l, temperatur 70° C, monomerlərin cəm qatılığı 4,0 mol/l, reaksiya müddəti 60 dəq. Bu şəraitdə çıxım 65,7 - 83,7%, xarakteristik özlülük 0,38 -0,75 dl/q-dır.

Binar və üçlü birgə polimerlərin tərkibi və quruluşu

AP, HP və VBE-nin MA ilə sintez olunmuş birgə polimerlərinin tərkibi monomerlərin müxtəlif nisbətlərində alınmış birgə polimerdə MA-nın miqdarına görə təyin edilmişdir. MA birgə polimerlərində anhidrid zvenoları ilə birlikdə malein turşusu zvenoları da ola bilər. Bunu nəzərə alaraq sintez olunmuş birgə polimerlərdə həm karboksil qruplarının ümumi miqdarı, həm də anhidrid qruplarının miqdarı təyin edilmişdir. Karboksil qruplarının ümumi miqdarı birgə polimerin hidratasiyasından alınan karboksil qruplarının qələvi məhlulu ilə titrlənməsindən, anhidrid zvenolarının miqdarı isə onların anilinlə reaksiyasında ayrılan karboksil qruplarının titrlənməsindən alınan nəticələrə görə hesablanmışdır. Birgə polimerlərin mol faizlə tərkibi 3-cü cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, monomerlərin müxtəlif mol nisbətlərində alınmış birgə polimerlərdə MA və uyğun somonomerin mol faizlə miqdarları bir-birinə çox yaxındır, bu o deməkdir ki, öyrənilən sistemlərdə monomer qarışığı

tərkibindən asılı olmayaraq, praktiki olaraq ekvimolyar tərkibli birgə polimerlər əmələ gəlir. VBE, AP və HP-nin MA ilə radikal birgə polimerləşməsində ekvimolyar nisbətdə birgə polimerlərin əmələ gəlməsi MA-nın somonomerlərlə π-π donor-akseptor komplekslərin alınması ilə izah oluna bilər. Sintez olunmuş üçlü birgə polimerlərin tərkibi element analizinə, MA miqdarının kimyəvi yolla təyininə və ¹H NMR-spektrlərinə əsasən hesablanmışdır. Monomerlərin müxtəlif mol nisbətlərində alınmış üçlü birgə polimerdə mol % -lə miqdarları (birgə polimerin tərkibi) 4-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3. Binar birgə polimerlərin tərkibi

MA və somonomerin mol nisbəti	Birgə polimerin tərkibi, %					
	MA-VBE		MA-AP		MA-HP	
	m ₁	m ₂	m ₁	m ₂	m ₁	m ₂
1:1	46,7	53,3	46,3	53,7	47,1	52,9
1:2	46,2	53,8	45,9	54,1	47,8	52,2
1:3	45,3	54,7	46,1	53,9	45,4	54,6
2:1	50,0	50,0	50,3	49,7	48,8	51,2
3:1	50,8	49,2	51,1	48,9	51,6	48,4

Sintez olunmuş üçlü birgə polimerlərdə monomer qarışığının tərkibindən asılı olmayaraq MA mol miqdarının 50 mol % ətrafında olması və birgə polimerdə stiroulun mol miqdarının allil monomerlərinə nisbətən daha çox olması, tədqiq olunan sistemlərdə MA...St və MA...AP (HP) tipli donor-akseptor komplekslərinin əmələ gəlməsi və onların uzanma mərhələsində üstün rolu ilə izah oluna bilər.

Cədvəl 4. MA (M₁), St (M₂) və AP (HP) (M₃)-nın müxtəlif mol nisbətlərində alınmış üçlü birgə polimerlərin tərkibi.

M ₃	[M ₁]:[M ₂]:[M ₃]	Birgə polimerin tərkibi, mol.%		
		M ₁	M ₂	M ₃
AP	1:1:1	50,3	31,6	18,1
	2:1:1	49,2	30,2	20,6
	1:2:1	47,9	35,3	16,8
	1:1:2	48,4	29,5	22,1
HP	1:2:1	50,8	39,7	9,6
	2:1:1	51,2	31,6	17,2
	1:1:2	50,3	28,7	20,9

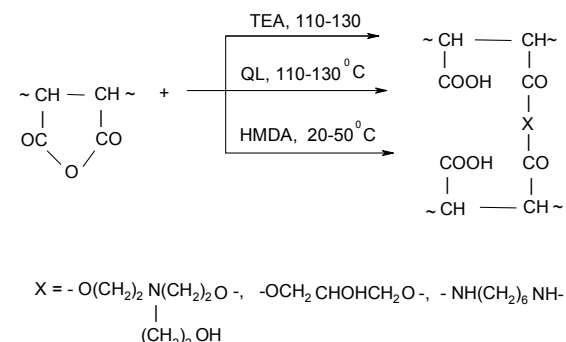
Birgə polimerdə stiroulun allil monomerinə nisbətən daha çox olmasına gəlinə, bu, görünür, reaksiya mühitində MA...St kompleksi qatılığının MA...AP (HP) kompleksinin qatılığına nisbətən daha çox olması ilə əlaqədardır (bu komplekslərin əmələgəlmə tarazlıq sabitləri, uyğun olaraq 0,28-0,38 və 0,119 (0,23) l/mol-dur).

Sintez olunmuş binar və üçlü birgə polimerlərin makromolekul zəncirlərində ayrı-ayrı atom və qruplar Furye- İQ-spektrlər, ¹H NMR və ¹³C NMR siqnallarına görə identifikasiya olunmuşlar.

Malein anhidridi birgə polimerləri əsasında tor quruluşlu polimer-sorbentlərin alınması

Malein anhidridi birgə polimerlərinin makromolekullarında reaksiya qabiliyyətli anhidrid tsiklinin olması bu polimerlərin müxtəlif istiqamətli kimyəvi modifikasiyası yolu ilə praktiki faydalı məhsulların alınmasına imkan verir. MA birgə polimerlərinin belə modifikasiya istiqamətlərindən biri onların çoxfunksiyalı birləşmələrlə tikilərək həll olmayan tor quruluşlu polimerlərə çevrilmələridir. Aktiv funksional qruplara malik belə tor quruluşlu polimerlər sorbentlər, yapışqan kompozisiyaları və s. kimi istifadə oluna bilərlər. Sintez olunan binar və üçlü birgə polimerlərin polifunksional birləşmələrlə (trietanolamin, qliserin, heksametilendiamin) reaksiyası və birgə polimerlərin allil efirlərinin metilmetakrilatla radikal birgə polimerləşməsi yolu ilə alınmış tor quruluşlu polimerlərin uranil və mis(II) ionlarına qarşı sorbsiya xassələri tədqiq edilmişdir. Birgə polimerlərin (MA-AP, MA-HP, MA-VBE, MA-AP-St, MA-HP-St, MA-VBE-St) trietanolamin (TEA), qliserin (QL) və heksametilendiaminlə (HMDA) ilə tikilmə reaksiyası birgə polimerdə olan MA halqalarının tikici agentlərdə

olan hidroksil və amin qrupları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir və aşağıdakı sxem üzrə tor quruluşlu polimer əmələ gəlir.



Yazılan sxem üzrə alınan tor quruluşlu polimer-sorbentlərin çıxımı və bağlayıcı fraqmentlərin sayı (torların sıxlığı) temperaturdan, birgə polimerlə tikici agentin mol nisbətindən və reaksiya müddətindən asılıdır və buna görə də reaksiyanın gedişinə və nəticələrinə bu amillərin təsiri öyrənilmişdir. Məlumdur ki, malein anhidridi həlqəsi spirtlərlə 90-100° C və yuxarı, aminlərin təsirlə nisbətən aşağı temperaturlarda (20-30° C) açılır. Bunu nəzərə alaraq AP, HP və VBE-nin MA ilə binar və üçlü birgə polimerlərinin TEA və QL ilə tikilməsi 100-130° C, HMDA ilə reaksiyası isə 20-50° C həddində aparılmışdır. Alınan nəticələr göstərir ki, birgə polimerlərin tikici agentlərlə tikilmə məhsullarının çıxımı temperaturun yüksəlməsi ilə artır. Lakin çıxımın artım sürəti TEA və QL ilə tikilmədə 120° C-dən, HMDA-lə tikilmədə isə 40° C-dən sonra azalmağa başlayır. Ona görə də işçi temperatur olaraq TEA və QL ilə tikilmə üçün 120° C (çıxım 84,7-90,3 %), HMDA ilə tikilmə üçün 40° C (çıxım 74,8-90,1 %) qəbul edilmiş və sonrakı təcrübələr seriyası bu temperaturlarda aparılmışdır. Tor quruluşlu polimerin çıxımına və torların sıxlığına birgə polimerlə tikici agentin mol nisbətinin təsiri daha böyükdür. Birgə polimerlə tikici agentin mol nisbətinin 1:2-dən 1:5-ə qədər dəyişdirilməsində çıxım TEA və QL ilə tikilmə halında 46,7-53,2 % -dən 89,2-92,5 % -ə, HMDA ilə tikilmə halında isə 61,4-65,2 % -dən 88,7-93,6 % -ə qədər artır. Aydın ki, tikici agentin mol miqdarı artırıldıqca alınan tor quruluşlu polimerdə torların sıxlığının artması da gözlənilən haldır. Reaksiya müddətinin 2 saatdan 5 saata qədər artırılmasında çıxımın kəskin artımı müddətin 2 saatdan 3 saata qədər artımında baş verir (68,8-79,4 %-dən 84,7-90,3 %-ə qədər), reaksiya müddətinin sonrakı artımı çıxımda nəzərə çarpacaq dəyişikliyə səbəb olmur

(5 saatda çıxım 88,9-93,8 % təşkil edir). Qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif amillərin dəyişdirilməsi zamanı alınan tor quruluşlu polimerlərin çıxımı birgə polimerlərin müxtəlifliyindən praktiki olaraq asılı olmayıb, bir-birinə çox yaxındır. Bu, gözlənilən haldır, çünki tor quruluşun yaranması tikici agentlə birgə polimerin malein anhidridi həlqəsinin qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır və birgə polimer zəncirinin AP, HP və VBE zvenoları tikilmə prosesində iştirak etmirlər. Tor quruluşlu polimer-sorbentlər, həmçinin, birgə polimerlərin allil efirlərinin metilmetakrilatla radikal birgə polimerləşməsi yolu ilə də sintez edilmişdir. Alınmış tor quruluşlu polimer-sorbentlər açıq-sarı və ya qəhvəyi rəngli, əzilərək narın toz halına salına bilən və heç bir həlledicidə həll olmayan, ancaq suda və asetonunda şişən bərk maddələrdir.

Polimer-sorbentərin uranil və mis (II) ionlarına qarşı sorbsiya xassələrinin öyrənilməsi

Malein anhidridi birgə polimerləri əsasında alınmış funksional qruplu tor quruluşlu polimer-sorbentlərin ağır metal iolarının sorbsiyası üçün istifadə olunma imkanlarını müəyyən etmək məqsədilə onların uranil və Cu (II) ionlarına qarşı sorbsiya xassələri tədqiq edilmişdir. Müxtəlif şəraitdə alınmış tor quruluşlu polimerlərdən hansılarının metal ionlarına qarşı sorbsiya xassələrinin tədqiqi üçün istifadə olunmasını müəyyən etmək məqsədilə onların 0,1 N NaOH məhluluna görə statik mübadilə tutumları (SMT) təyin edilmişdir. Sintez olunmuş tor quruluşlu polimer-sorbentlər üçün SMT-nin alınmış qiymətlərini müqayisə edərək SMT-nin daha böyük qiymətlərinin olduğu MA-AP-St-TEA (6,4 mq-ekv/q), MA-AP-St-QL (5,5 mq-ekv/q), MA-HP-St-MMA (6,8 mq-ekv/q) və MA-HP-QL (6,6 mq-ekv/q) polimer-sorbentlərin uranil və mis (II) ionlarına qarşı sorbsiya xassələri ətraflı tədqiq olunmuşdur. Göstərilən polimer-sorbentlərlə uranil və mis (II) ionlarının sorbsiyası öyrənilərkən sorbsiyadan əvvəl və sonra sulu məhlulda uranil ionlarının qatılığı Canberra firmasının (ABŞ) HPGe dedektorlu “İnspektor 1000” markalı portativ qamma-spektrometri vasitəsilə, mis (II) ionlarının qatılığı isə reaktiv olaraq ksilenol-narından istifadə edilməklə KFK-2 markalı fotokalorimetrdə ölçülmüşdür. Ölçmələrin nəticələrinə görə, uranil və mis (II) ionlarının sorbsiya dərəcəsi (R) və sorbentlərin sorbsiya tutumu (q_e) aşağıdakı formullar üzrə hesablanmışdır:

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \% \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{19} \text{ mmol/q}$$

C_0

m

C_0 və C_e - uranil və Cu (II) ionlarının sorbsiyadan əvvəl və sonra (tarazlıq) qatılığı, mmol/L, V - sorbsiya üçün götürülən uranil-sulfat və mis-2-sulfat məhlulunun həcmi (ml), m - sorbentnin kütləsidir (q).

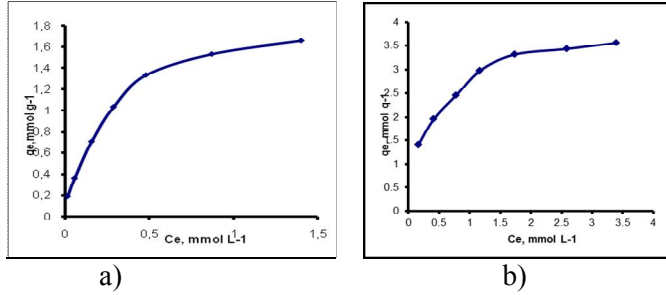
Malein anhidridi birgə polimerləri əsasında alınmış funksional qruplu tor quruluşlu polimer-sorbentlərlə uranil (MA-HP-QL, MA-HP-St-MMA) və mis (II) (MA-AP-St-TEA, MA-AP-St-QL) ionlarının sorbsiya dərəcəsinə mühitin xarakteri (pH), sorbentnin kütləsi və kontakt müddətinin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sorbsiya dərəcəsinin maksimum qiyməti uranil ionları üçün pH= 6,0-6,98, mis (II) ionları üçün isə pH= 6,0-da alınır. Optimal (işçi) kontakt müddəti və sorbentnin kütləsi uranil ionları üçün uyğun olaraq, 360 dəq.və 0,1-0,12 q, mis (II) ionları üçün isə 60-70 dəq.və 0,1 q-dır. Sorbsiya dərəcəsinin uranil və mis (II) ionlarının ilkin qatılığından asılılıq qrafiklərini qurmaqla sorbsiya izotermələri qurulmuş və bu zaman uranil ionlarının qatılığı 0,39-4,71 mmol/L, mis (II) ionlarının qatılığı isə 2,0- 8,0 mmol/ L həddində dəyişdirilmişdir. Uranil və mis (II) ionlarının ilkin qatılığının müxtəlif qiymətləri üçün tarazlıq sorbsiya tutumu (q_e) hesablanmış və q_e -nin metal ionlarının tarazlıq qatılığından (C_e) asılılığını ifadə edən adsorbasiya izotermələri qurulmuşdur (nümunə üçün MA-HP-QL(UO₂+2) və MA-AP-St-QL(Cu+2) sorbentləri üçün izotermələri 1-ci şəkildə verilmişdir). Təcrübi nəticələr göstərir ki, ionların tarazlıq qatılığı artdıqca tarazlıq sorbsiya tutumu əvvəlcə sürətlə artır. Lakin ionların tarazlıq qatılığının müəyyən qiymətindən sonra arazlıq sorbsiya tutumunun qiyməti sabitləşməyə doğru gedir. Tarazlıq sorbsiya tutumunun tarazlıq halında aldığı bu praktiki sabit qiymət eksperimental tarazlıq sorbsiya tutumu adlanır.

İzoterm əyrilərinə görə, MA-HP-QL sorbentnin uranil ionlarına qarşı eksperimental tarazlıq sorbsiya tutumu (q_{eks}) 1,53 mmol/q, MA-HP-St-MMA sorbentnin mis (II) ionlarına qarşı eksperimental tarazlıq sorbsiya tutumu isə 1,65 mmol/q-dır.

Məlumdur ki, təcrübədə müəyyən olunmuş tarazlıq qatılığı ilə eksperimental sorbsiya tutumu arasındakı riyazi asılılıq Ləngimür və Freyndlix tənlikləri ilə ifadə olunur. Ləngimür tənliyi monolayda gedən sorbsiya hadisəsini xarakterizə edir və aşağıdakı kimidir:

$$C_e/q_e = 1/(q_{max}K_L) + C_e/q_{max}$$

C_e - məhlulun tarazlıq qatılığı (mmol/L), q_e - tarazlıq sorbsiya tutumu (mmol/q), q_{max} - monolayda olan maksimum sorbsiya tutumu (mmol/q), K_L - Ləngimür tarazlıq sabitidir (L/mol).



Şəkil 1. MA-HP-QL(a) və MA-AP-St-QL(b) sorbentlərinin izotermələri

Freyndlix izoterm tənliyi heterogen səth hadisəsini xarakterizə edir və adsorbsiya hadisəsinin adsorbentnin aktiv sahələrinin enerjisindən asılılığına əsaslanır:

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + (1/n) \text{Log} C_e$$

K_F – Freyndlix sabiti, $(1/n)$ isə heterogenlik faktorudur.

Sintez olunmuş polimer-adsorbentlərlə uranil və ionlarının sulu məhluldan sorbsiyasına aid təcrübi nəticələrin Ləngimür və Freyndlix izoterm modellərinə uyğunluğu yoxlanılmışdır. Bu tənliklərdə olan $C_e/q_e = f(C_e)$ və $\text{Log} q_e = f(\text{Log} C_e)$ xətti asılılıqlarının qrafikləri qurulmuş və parametrlərin qiymətləri 5-ci cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, sorbentlərin uranil və mis (II) ionlarına qarşı maksimum sorbsiya tutumu 1,90 və 3,95 mmol/q təşkil edir və bu qiymətlər $q_e = f(C_e)$ asılılığından müəyyən olunan eksperimental sorbsiya tutumundan (1,53 və 1,65 mmol/q) böyükdür. K_L sabitinin kifayət qədər yüksək qiymətləri (4,69 və 2,64 L/mol) uranil və mis ionları ilə sorbent səthinin güclü kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olduğunu göstərir. $(1/n)$ parametrinin alınan qiymətləri (0,595 və 0,344) sorbent səthinin heterogen təbiətli olduğunu, uranil və mis ionları ilə səthdə olan funksional qrupların kifayət qədər möhkəm rabitə əmələ gətirdiyini göstərir.

Uranil ionlarının MA-HP-QL və mis(II) ionlarının MA-AP-St-QL polimer-sorbentlərlə sorbsiyasının xarakterini və ehtimal olunan mexanizmini aydınlaşdırmaq məqsədilə sorbsiyanın kinetik və termodinamik parametrləri tədqiq edilmişdir

Cədvəl 5. Ləngimür və Freyndlix tənliklərinin qrafiklərindən alınan parametrlərin qiymətləri

Sorbent	Ləngimür sabitləri			Freyndlix sabitləri			
	q_{max} mmol/q	K_L L/mol	R^2	K_F	$1/n$	n	R^2
MA-HP-QL(UO ₂ +2)	1,90	4,69	0,992	2,18	0,595	1,68	0,993
MA-AP-St-QL(Cu+2)	3,95	2,64	0,998	2,67	0,344	2,91	0,987

Kinetika müəyyən olunmuş şəraitdə öyrənilmiş və nəticələr Lagerqren psevdo-birinci və psevdo-ikinci tərtib kinetik modellərdə işlənmişdir. Lagerqren psevdo-birinci tərtib model maye faza ilə bərk faza arasında yaranan tarazlığı xarakterizə etmək üçün istifadə olunur və aşağıdakı tənlik şəklində verilir:

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - 0,434 K_1 \tau$$

burada: q_t və q_e -uyğun olaraq τ zamanda və tarazlıq halında sorbsiya tutumu (mmol/q), K_1 -psevdo-birinci tərtib adsorbsiya prosesinin sürət sabitidir (dəq⁻¹). Psevdo-ikinci tərtib kinetik modelin tənliyi:

$$\tau / q_t = 1 / (K_2 q_e^2) + \tau / q_e$$

K_2 -psevdo-ikinci tərtib adsorbsiyasının tarazlıq sürət sabitidir (q/mmol.dəq).

$\text{Log} (q_e - q_t) = f(\tau)$ asılılığının qrafikindən birinci tərtib reaksiyanın sürət sabiti K_1 və tarazlıq sorbsiya tutumu q_e hesablanmış, $\tau / q_t = f(\tau)$ asılılığının qrafikindən isə K_2 və q_e təyin olunmuşdur. Alınan nəticələr, eləcə də, eksperimental sorbsiya tutumunun qiymətləri və korrelyasiya əmsalları 6- cı cədvəldə verilmişdir. Alınan nəticələrdən görünür ki, MA-HP-QL və MA-AP-St-QL polimer- sorbentlərlə uranil və mis (II) ionlarının sorbsiyası psevdo-ikinci tərtib reaksiya ilə daha yaxşı ifadə olunur, çünki, birincisi, psevdo-ikinci tərtib reaksiyanın sürət sabiti birinci-tərtib reaksiya sürət sabitindən böyükdür, ikincisi, psevdo-ikinci tərtib reaksiya tənliyi üzrə alınan tarazlıq sorbsiya tutumunun qiyməti (1,03 və 3,14 mmol/q) sorbsiya tutumunun təcrübi qiymətinə (1,53 və 3,56 mmol/q) daha yaxındır. Bu nəticələr sübut edir ki, uranil və mis (II) ionlarının sorbsiyası psevdo-ikinci tərtib reaksiya üzrə baş verir və prosesdə xemisorbsiya üstünlük təşkil edir.

Sorbsiya prosesinin termodinamik parametrləri aşağıdakı formullar əsasında hesablanmışdır

$$\Delta G^\circ = - 2,3 RT \log K_d$$

$$K_d = q_e / C_e$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Cədvəl 6. Uranil və mis ionları sorbsiyasının kinetik parametrləri

Sorbent	Kinetik model	q_e , mmol/q	K_1 dəq ⁻¹	K_2 q/mmol·dəq	R^2
MA-HP-QL(UO ₂ +2)	I tərtib	0,70	$6,91 \times 10^{-3}$	-	0,992
	II tərtib	1,03	-	$1,165 \times 10^{-1}$	0,998
	q_{eks}	1,53	-	-	-
MA-AP-St-QL(Cu+2)	I tərtib	1,79	$5,43 \times 10^{-2}$	-	0,983
	II tərtib	3,14	-	$5,76 \times 10^{-2}$	0,978
	q_{eks}	3,56	-	-	-

Bu tənlidlərdə: q_e -tarazlıq sorbsiya tutumu (mmol/q), C_e -uranil ionlarının tarazlıq qatılığı (mmol/L), R - universal qaz sabiti ($8,34 \times 10^{-3}$ kC mol⁻¹K), T-temperatur (K), K_d - T temperaturda tarazlıq sabitidir.

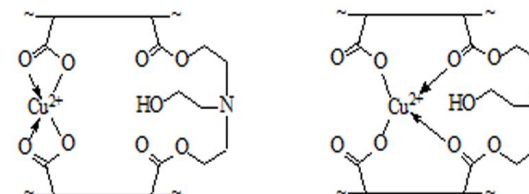
Müxtəlif temperaturalarda q_e və C_e -nin qiymətlərinə görə K_d -nin qiymətləri, sonunculara görə isə ΔG° - in qiymətləri hesablanmışdır. $\Delta G^\circ = f(T)$ asılılığının qrafikindən ΔH° və ΔS° funksiyalarının qiymətləri tapılmışdır. Alınan nəticələr 7-ci cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 7. Sorbsiyanın termodinamik parametrləri

Sorbent	Temp., K	ΔG° , kC/mol	ΔH° , kC/mol	ΔS° , K/mol
MA-HP-QL(UO ₂ +2)	288	- 4,62	-42,94	-0,133
	298	- 3,34		
	308	- 1,96		
MA-AP-St-QL(Cu ⁺²)	293	- 3,49	-34,41	-0,105
	303	- 2,47		
	313	- 1,38		

Standart Gibbs enerji dəyişməsinin qiymətlərinin mənfi olması sorbsiya prosesinin spontan xarakterli olduğunu sübut edir. Entalpiya dəyişməsinin mənfi qiyməti sorbsiya prosesinin ekzotermik xarakterli olub, temperaturun yüksəlməsilə onun sürətinin azaldığını göstərir. Entropiya dəyişməsinin mənfi qiymətinə görə demək olar ki, sorbsiyanın gedisində nizamlılıq artır.

Metal ionlarının sorbentlərlə qarşılıqlı təsirin hansı atom və ya qruplarla baş verdiyini müəyyənləşdirmək məqsədilə iki sorbentin (MA-HP-St-MMA və MA-AP-St-TEA) sorbsiyadan əvvəl və sonra Furye-İQ spektrləri çəkilərək müqayisə edilmişdir. Sorbentlərin sorbsiyadan əvvəlki spektrlərində karboksil və mürəkkəb efir qrupuna uyğun 1700 cm^{-1} zolağının intensivliyi sorbsiyadan sonrakı spektrlərdə xeyli dərəcədə zəifləyir və karboksilat (COO⁻) qrupunun assimetrik rabitələrinə uyğun 1559 və 1540 cm^{-1} , eləcə də xelat formasında olan mürəkkəb efir qrupunu xarakterizə edən 1653 - 1636 cm^{-1} zolaqları müşahidə olunur. Bu nəticələr metal ionlarının sorbentdə olan karboksil və mürəkkəb efir qrupları vasitəsilə kompleksləşməyə daxil olduğunu göstərir. Aşağıda bu cür kompleksləşmənin ehtimal olunan iki variantı verilir.



Əcas nəticələr

1. Malein anhidridinin radikal homopolimerləşməyə meyli olmayan allilpropionat, hepten-1 və vinilbutil efiri ilə binar, allilpropionat və stiro, allilpropionat və vinilbutil efiri, hepten-1 və stiro, vinilbutil efiri və stirolla üçlü birgə polimerləri sintez edilərək onların kifayət qədər yüksək çıxım və xarakteristik özlülüyünü təmin edən sintez şəraiti, eləcə də sintez olunan birgə polimerlərin tərkibi, quruluşu və xassələri tədqiq edilmişdir.

2. Furye-İQ-, ¹H NMR və ¹³C NMR-spektroskopiya, eləcə də kimyəvi analiz üsulları ilə müəyyən edilmişdir ki, monomer qarışığı tərkibindən asılı olmayaraq ekvimolyar tərkibli binar, tərkibində 50 mol faiz malein anhidridi olan üçlü birgə polimerlər alınır; sabit tərkibli bu tip birgə polimerlərin alınması malein anhidridinin istifadə olunan somonomerlərlə yükün ötürülməsilə donor-akseptor molekulyar komplekslərin əmələ gətirməsilə izah olunmuşdur.

3. Sintez olunmuş binar və üçlü birgə polimerlərin trietanolamin, qliserin və heksametilendiaminlə modifikasiyası və birgə polimerlərin allil spirti ilə

reaksiyasından alınan monoallil efirlərinin metilmetakrilatla radikal strukturlaşması yolu ilə funksional qruplu torşəkilli polimerlərin alınma şəraiti öyrənilmişdir.

4. Tərkibində karboksil, hidrəksil, mürəkkəb efir və amin qrupları saxlayan tor quruluşlu birgə polimerlərlə uranil və mis (II) ionlarının sulu məhluldan sorbsiyası öyrənilmiş, sorbsiya dərəcəsinə və tarazlıq sorbsiya tutumuna müxtəlif amillərin təsiri tədqiq olunmuşdur. Uranil və mis (II) ionlarına qarşı kifayət qədər yüksək sorbsiya xassələri göstərən polimer-sorbentlərlə bu ionların sorbsiya dərəcəsi 90-95%, sorbentlərin maksimum tarazlıq sorbsiya tutumu isə uranil ionları üçün 1,9-2,0 mmol/q (3,8-4,0 mq-ekv/q), mis (II) ionları üçün 3,56- 4,0 mmol/q (7,12-8,0 mq-ekv/q) təşkil edir.

5. Uranil və mis (II) ionlarının polimer-sorbentlərlə sorbsiyasına aid təcrübi nəticələr Ləngimür və Freyndlix modelləri üzrə təhlil olunmuş, psevdo-birinci və psevdo-ikinci tərtib reaksiya tənlikləri koordinatlarında işlənərək sorbsiya prosesinin hər iki modelə uyğun gəldiyi və psevdo-ikinci tərtib reaksiya üzrə getdiyi müəyyən edilmişdir.

6. Standart Gibbs enerjisi dəyişməsinin mənfi qiymətlərlə ifadə olunması uranil və mis (II) ionlarının sorbsiya prosesinin spontan xarakterli olduğunu göstərir. Entalpiya dəyişməsinin mənfi qiyməti sorbsiyanın ekzotermik olduğunu sübut edir və buna görə də temperaturun yüksəldilməsi sorbsiya dərəcəsinin azalması ilə müşahidə olunur. Entropiya dəyişməsinin mənfi qiymətinə görə demək olar ki, sorbsiyanın gedişində nizamlılıq artır.

7. Sorbsiyanın kinetik və termodinamik parametrlərinin təyininə aid nəticələr göstərir ki, sorbentin heterogen səthində gedən sorbsiya ekzotermik xarakterli olub, ionların polimer-sorbentdə olan funksional qruplarla kompleksləşməsi yolu ilə spontan şəkildə baş verir və prosesdə xemsorbsiya üstünlük təşkil edir.

1. Г.А.Кадымова, О.Г.Акперов, Э.О.Акперов, А.З.Алекперова. Синтез нового функционального сорбента и использование его для извлечения ионов меди (II) из водных растворов. *Kimya Problemləri*, 2009, №1, s.83-87.
2. H.A.Kadimova, O.G.Akperov, A.M.Maharramov, E.O.Akperov. Novel functional polymer-sorbent for Adsorption Uranyl ions from aqueous solutions. *Iranian Polymer Journal*, 2010, v.19 no 9, p.717-725.
3. H.Ə.Qədimova, O.H.Əkbərov. Allilpropionat-malein anhidridi birgə polimeri əsasında tor quruluşlu polimerlərin alınması. *Bakı Universiteti Xəbərləri, Təbii elm.ser., №4*, 2010, s.15-18
4. H.Ə.Qədimova, O.H.Əkbərov, E.O.Əkbərov. Allilpropionat-malein anhidridi birgə polimeri əsasında alınmış sorbentlə mis (II) ionlarının adsorbsiyası. *Kimya Problemləri, №4*, 2010, s. 555-563.
5. H.Ə.Qədimova, O.H.Əkbərov. Allilpropionat, malein anhidridi və vinilbutil efirinin radikal üçlü birgə polimerləşməsi. *Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi əsərləri, №2*, 2011, s.114-117.
6. H.Ə.Qədimova, O.H. Əkbərov. Hepten-1(okten-1)-malein anhidridi-stirol üçlü birgə polimerlərinin allil efirlərinin strukturlaşması. *Kimya Problemləri, №4*, 2011, s. 627-629.
7. . Г.А.Кадымова, О.Г.Акперов,Э.О.Акперов. Синтез сорбента на основе тройного сополимера аллилпропионат-малеиновый ангидрид-стирол. 5-ая Всероссийская Каргинская Конференция, «Полимеры -2010», Москва,2010.
8. H.Ə.Qədimova, O.H.Əkbərov, G.M.İsmaylova, E.O.Əkbərov. Okten-1 malein anhidridi-vinilbutil efiri birgə polimeri əsasında sorbentin alınması H. Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş IY Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 2010, s.66.
9. H.Ə.Qədimova, O.H.Əkbərov, B.E.Səfərov, E.O.Əkbərov. Allilpropionat- malein anhidridi-vinilbutil efiri əsasında sorbentin sintezi. Ümummilli Lider H. Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş Y Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 2011, s.121-122.

Dissertasiyanın məzmununa aid aşağıdakı işlər dərc olunmuşdur

10. Г.А. Кадимова, О.Г.Акперов, Э.О.Акперов. Радикальная сополимеризация винилбутилового эфира с малеиновым ангидридом. Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” II Resp.Konf. materialları, Sumqayıt, 2012, s.163-166.
11. Н.Ə. Qədimova, О.Н.Əkbərov, Е.О.Əkbərov.. Binar birgə polimerlər əsasında tor quruluşlu polimerlərin alınması. Akad.A.A.Əfəndiyevin 75 illiyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” konfransının materialları, Sumqayıt, 2013, s.66.
12. Н.Ə. Qədimova, Е.О.Əkbərov, О.Н.Əkbərov. Malein anhidridi-stirol-hepten-1 üçlü birgə polimerin termiki destruksiyası . “Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri) aktual problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu” Beynəlxalq konfransın materialları, Bakı, 2014, s.378-379.

Синтез сополимеров малеинового ангидрида с аллиловым и винильным мономерами и получение сорбентов на их основе

РЕЗЮМЕ

Были синтезированы бинарные и тройные сополимеры малеинового ангидрида с аллилпропионатом, гептен-1, винилбутиловым эфиром и стиролом и установлены условия, обеспечивающие достаточно большой выход и высокую характеристическую вязкость полученных сополимеров. Установлено, что независимо от исходного мольного соотношения сомономеров образуются бинарные сополимеры эквимольного состава и тройные сополимеры с 50 мол % содержанием малеинового ангидрида, что объясняется образованием в полимеризующейся системе донорно-акцепторных комплексов малеинового ангидрида с сомономерами. Модификацией сополимеров многофункциональными соединениями а также структурированием моноаллиловых эфиров сополимеров с метилметакрилатом были синтезированы функциональные полимер-сорбенты сшитой структуры. Изучены сорбционные свойства полученных полимер-сорбентов по отношению к ионам уранила и меди(II) в водных растворах. Установлено, что степень сорбции этих ионов полимер-сорбентами составляет 90-95%, а равновесная сорбционная ёмкость полимер-сорбентов -1,9-2,0 ммоль/г (уранил-ионы) и 3,56 – 3,95 ммоль/г (ионы меди (II)). Экспериментальные результаты по сорбции ионов были обработаны в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха и определены параметры этих уравнений. Были определены также некоторые кинетические и термодинамические показатели процесса сорбции. Полученные отрицательные значения ΔG° , ΔH° и ΔS° доказывает, что спонтанно протекающий процесс сорбции экзотермичный и в ходе сорбции увеличивается упорядоченность системы. На основании полученных данных высказано предположение о возможном механизме сорбции.

Kadimova Humaya Ali

Synthesis of copolymers of maleic anhydride with allylic and vinyl monomers and obtaining sorbents on their basis

SUMMARY

Binary and threefold copolymers of maleic anhydride with allilpropionate, heptene-1, vinilbutil ether and styrene were synthesized and established the conditions providing rather big exit and high characteristic viscosity of obtained copolymers. It is established that irrespective of an initial molar ratio of comonomers binary copolymers of ekvimolar structure and terpolymers are formed by the 50 mol percent content of maleic anhydride, that has a talk obtaining in being polymerized system of donor-acceptor complexes of maleic anhydride with comonomers. Functional polymer- sorbents of the sewed structure were synthesized by modification of copolymers with trietanolamine, glycerine, hexamethylenediamine and structuring monoallylic ester of copolymers with the metilmetakrylate. Sorption properties obtained polymer sorbents in relation to uranyl and copper (II) ions in water solutions are studied. It is established that extent of sorption of these ions polymer sorbents makes 90-95%, and equilibrium sorption capacity polymer sorbents-1,9-2,0 mmol/g (uranyl-ions) and 3,56 – 3,95 mmol/g (ions of copper (II)). Experimental results on sorption of ions were processed in coordinates of the Lengmuir and Freyndlich equations and parameters of these equations are determined. Some kinetic and thermodynamic parameters of sorption process were defined also. The obtained negative values of ΔG° , ΔH° and ΔS° proves that spontaneously proceeding of ekzotermic sorption process and during sorption increases orderliness of system. On the basis of the obtained data it is suggested about the possible mechanism of sorption.