

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
POLİMER MATERİALLARI İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

ŞAHAB ƏXYARI

**YÜKSƏK ŞAXƏLİ POLİBUTADİENLƏRİN SİNTEZİ VƏ
XASSƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ**

İxtisas: 2304.01 – Makromolekullar kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Sumqayıt-2016

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

Elmi rəhbər:

Kimya üzrə elmlər doktoru

F.Ə.Nəsirov

Rəsmi opponətlər:

Kimya üzrə elmlər doktoru, professor

N.Ş.Rəsulzadə

Kimya üzrə elmlər doktoru

N.A.Zeynalov

Aparıcı təşkilat (müəssisə): Bakı Dövlət Universiteti, Yüksək molekllu birləşmələr kimyası kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi: “28” oktyabr 2016-cı il saat 10⁰⁰- da Azərbaycan MEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.251 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ5004, Azərbaycan Respublikası, Sumqayıt şəhəri, S.Vurğun pr., 124.

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “23” sentyabr 2016-cı ildə göndərilmişdir.

D.01.251 Dissertasiya Şurasının

elmi katibi, k.ü.f.d., dosent



A.Z.Çələbiyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Problemin aktuallığı. Polimerlərin, xüsusilə də polidienlərin (polibutadien, poliizopren və s.) stereomüntəzəmliyi, molekul kütləsi (MK) və molekul-kütlə paylanması (MKP) kimi vacib xarakteristikaları ilə yanaşı istifadə sahəsindən asılı olaraq onların molekulunun şaxələnmə dərəcəsi (ŞD) də xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Polidienlərin quruluşunda şaxələnmənin olması onların məhlullarının özlülüyünün kəskin surətdə aşağı düşməsinə, emal proseslərinin yaxşılaşmasına, vulkanizatlarının istismar xassələrinin yüksəlməsinə və başqa bu kimi üstünlüklərə gətirib çıxardır. Digər tərəfdən, polimerlərin quruluşunda şaxələnmənin olması onun günəş işığı və bioloji təsirlərdən asanlıqla parçalanmasına səbəb olur ki, bu da istifadə olunduqdan sonra polimer tullantılarının aradan qaldırılması kimi əhəmiyyətli ekoloji problemin həll edilməsinə imkan yaradır.

Məlum katalitik sistemlər iştirakı ilə xətti quruluşa, yüksək molekul kütləsinə və məhlulu olduqca yüksək özlülüyə malik olan 1,4-sis-polibutadienlər alınır ki, bu da onların həm emal proseslərini çətinləşdirir, həm də bu polimerlərin zərbəyə davamlı polistirollar istehsalında istifadə olunma imkanlarını məhdudlaşdırır. Eyni zamanda, məlum olduğu kimi, yüksək stereomüntəzəmliyə malik 1,4-sis-polibutadienlər kristallaşma temperaturunun yüksək olması səbəbindən sərt iqlim şəraitində istismar olunan şin və rezin-texniki məmulatlar istehsalında geniş istifadə oluna bilmirlər. Bu məqsədlə tərkibində 20-40% 1,2-manqaları saxlayan və yüksək şaxətəyə davamlılıq xassəsinə malik 1,4-sis+1,2-polibutadienlərin alınması və istifadə olunması daha məqsədyönlü hesab olunur.

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda işlənib hazırlanmış nikel və kobalt tərkibli bifunksional katalitik ditiosistemlər butadienin polimerləşməsi prosesində həm yüksək aktivlik, həm də yüksək seçicilik nümayiş etdirirlər. Xüsusilə də, kobaltditiokarbamat tərkibli ditiosistemlər (ditiokarbamat kobalt + alkilalüminium monoklorid) iştirakı ilə tərkibində 1,4-sis- və 1,2-manqaları olan xətti quruluşa malik yüksək molekul kütləli polibutadienlər alınması mümkündür.

Yuxarıda deyilənlər nəzərə alındıqda yüksək şaxəliliyə malik 1,4-sis+1,2-polibutadien alınması üçün yeni katalitik sistemlərin işlənib hazırlanmasının olduqca aktual elmi və praktiki əhəmiyyətə malik olduğu ortaya çıxır.

İşin məqsədi kobaltın üzvi ditiotörəmələrindən və alüminium üzvi birləşmələrdən istifadə etməklə tərkibində 20-40% 1,2-manqaları saxlayan

və yüksək şaxəliliyə malik 1,4-sis-polibutadienlərin alınması və durulaşdırılmış məhlullarda əsas xassələrinin öyrənilməsidir.

Qarşıya qoyulan bu məsələnin həlli üçün aşağıdakı əsas elmi istiqamətlər müəyyən edilmişdir:

- birbaşa polimerləşmə üsulu ilə yüksək şaxəli 1,4-sis+1,2-polibutadienlərin sintezi üçün yeni katalitik ditiostemlərin yaradılması məqsədi ilə müxtəlif amillərin (kobalt birləşməsinin liqand əhatəsinin və alüminium üzvi birləşmənin təbiətinin, katalizator komponentlərinin qatılığı və nisbətlərinin, temperaturun, reaksiya müddətinin və s.) katalizatorun aktivliyinə, seçiciliyinə və məhsuldarlığına, alınan polimerlərin şaxələnmə dərəcəsinə, molekul kütləsinə və molekul-kütlə paylanmasına təsirinin tədqiqi;

- optimal katalitik sistem və optimal şəraitdən istifadə etməklə xətti 1,4-sis+1,2- və şaxəli 1,4-sis+1,2-polibutadienlərin sintez olunması;

- sintez olunmuş yüksək şaxəli və xətti polibutadienlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin müqayisəli öyrənilməsi;

- sintez olunmuş yüksək şaxəli polibutadienlərdə şaxələnmənin növlərinin və onların əmələ gəlməsinin mümkün mexanizmlərinin araşdırılması;

- sintez olunmuş yüksək şaxəli və xətti polibutadienlərin sikloheksan və dioksanda durulaşdırılmış məhlullarda xassələrinin müqayisəli öyrənilməsi;

- yüksək şaxəli polibutadienlərin istifadə sahələrinin araşdırılması.

İşin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq kobaltın dialkilditiokarbamat törəmələrindən və alkilalüminium seskvixloridlərdən (və ya alkilalüminium dixloridlərdən) istifadə etməklə yeni katalitik ditiostemlər və onların iştirakı ilə birbaşa olaraq yüksək şaxəliliyə malik yüksək molekul kütləli 1,4-sis+1,2-polibutadienlərin alınması prosesinin işlənilib hazırlanması ilə neft-kimya və polimer materialları sənayesinin olduqca əhəmiyyətli bir problemi öz həllini tapmışdır.

Praktiki əhəmiyyəti. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində kobalt ditiokarbamat tərkibli yeni katalitik ditiostemlər işlənilib hazırlanmışdır ki, bu katalizatorlar da yalnız butadienin deyil, eyni zamanda müxtəlif 1,3-dienlərin də (izopren, piperilen və s.) polimerləşməsi sahəsində yüksək aktivliyə və seçiciliyə malik katalizatorlar kimi istifadə oluna bilərlər.

Bu yeni katalitik ditiostemlər iştirakı ilə əldə olunmuş yüksək şaxəliliyə və yüksək molekul kütləsinə malik polibutadienlər şin, rezin-texniki məmulatlar, zərbəyə davamlı polistirollar istehsalında və dərman preparatlarının nəzarət oluna bilən nəqli sistemlərində istifadə sahələri tapa bilərlər.

Müəllifin şəxsi iştirakı. İşin ideyası, məsələnin qoyuluşu, tədqiqatların əsas istiqamətlərinin müəyyən edilməsi, təcrübələrin və sınaqların aparılması, alınan elmi nəticələrin işlənməsi, ümumiləşdirilməsi və müzakirəsi zamanı müəllifin bilavasitə yaxından iştirakı olmuşdur.

İşin nəticələrinin müzakirəsi. Dissertasiya işinin elmi nəticələri aşağıdakı elmi məqalələrdə, simpozium və konfransların tezislərində tədqiqatçıların diqqətinə təqdim olunmuş və müzakirə edilmişdir: 8th International Seminar on Polymer Science and Technology, 20-28 October 2007, Tehran IIR; XII National Chemistry Congress, 6-10 September, 2009, Magosa, N.Cyprus; VII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev Konfransı, 2009, 29 sent-2okt. Bakı; VIII International Mamedəliyev Conference, 3-6 October, 2012, Bakı; Third International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. 1-4 September 2013, Tbilisi, Georgia; International Russian-Azerbaijani Symposium on “Catalysis in the Solving of Problems of Petro Chemistry and Petro Refinery”, 17-19 September, Sankt-Petersburg, Russia.

Elmi məqalələr. İşin elmi nəticələri əsasında 14 elmi əsər dərc olunmuşdur ki, bunlardan 6-sı elmi məqalə, 7-si konfrans və simpozium tezisləri və 1-i isə Azərbaycan Respublikası patentidir.

İşin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, 4 bölümdən, o cümlədən, ədəbiyyat icmalından, təcrübələrin metodikasından, nəticələrdən və onların müzakirəsindən, eləcə də istifadə olunmuş ədəbiyyatların siyahısından ibarətdir.

Girişdə problemin aktuallığı, işin məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və işin elmi nəticələrinin əks olunduğu elmi məqalələr və tezislər haqqında məlumatlar öz əksini tapmışdır.

Bölüm 1-də yüksək şaxəli polimerlərin növləri və sintez üsulları, onların xassələri, eləcə də şaxəli polimerlərin bəzi istifadə sahələri haqqında mövcud ədəbiyyat və patent materialları nəzərdən keçirilmiş və onların tənqidi analizi verilmişdir.

Təcrübələrin metodikasını əks etdirən Bölüm 2-də ilkin maddələr, onların seçilməsi, sintezi, və təcrübələr üçün hazırlanması, polimerlərin sintezi üzrə təcrübələrin aparılma üsulları, alınan yüksək şaxəli polimerlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini üsulları haqqında məlumatlar təqdim olunmuşdur.

Bölüm 3 təcrübələrin nəticələri və onların müzakirəsinə həsr olunmuşdur. Burada birbaşa polimerləşmə üsulu ilə yüksək şaxəli polibutadienlərin sintezi üçün yeni katalitik ditiosistemlərin yaradılması; optimal katalitik ditiosistem və optimal şəraitdən istifadə edərək yüksək molekulyar

kütləli xətti 1,4-sis+1,2- və şaxəli 1,4-sis+1,2-polibutadienlərin alınması; əldə olunmuş yüksək şaxəli və xətti polibutadienlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin və durulaşdırılmış məhlullarda əsas xassələrinin müqayisəli tədqiqi; yüksək şaxəli polibutadienlərdə şaxələnmənin növlərinin və onların əmələ gəlməsi mexanizmlərinin araşdırılmasından əldə olunmuş elmi nəticələr toplanmışdır.

Bölüm 4-də yüksək şaxəli polibutadienlərin xassələrindən asılı olaraq onların dərman preparatlarının nəzarət oluna bilən nəqli sistemlərində istifadəsinin mümkünlüyünün araşdırılması məqsədilə müxtəlif qarışıqlarda xassələrinin öyrənilməsinin nəticələri verilmişdir.

Dissertasiya işi 28 cədvəl, 56 şəkil, 2 sxem, 182 istifadə olunmuş ədəbiyyatın siyahısından ibarət olmaqla 166 səhifə təşkil edir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. Yüksək şaxəli və xətti polibutadienlərin sintezi

Birbaşa polimerləşmə üsulu ilə yüksək şaxəli polibutadienlərin sintezi üçün yeni katalitik ditiosistemlərin seçilməsi və aktivliklərinin tədqiqi. Bunun üçün katalizator komponenti olaraq kobaltın ditiofosfatlarından, ditiokarbamatlarından, ksantogenatlarından və sokatalizator olaraq alkilalüminium monoxloridlərdən, alkilalüminium dixloridlərdən, alkilalüminium seskvixloridlərdən, trialkilalüminiumlardan, alkilalüminiumoksanlardan, həlledici kimi isə toluol, benzol, sikloheksan, heksan və xlorbenzoldan istifadə olunmuşdur. Optimal katalitik sistem və şəraitin təyini üçün katalizatorun aktivliyi, məhsuldarlığı və stereomüntəzəmliyi, polimerin xarakteristik özlülüyü, molekul kütlə paylanması və şaxələnmə indeksi kimi parametrlər kobalt birləşməsi və sokatalizatorun təbiətindən, katalizator komponentlərinin qatılığından, Al:Co nisbətindən, reaksiya temperaturu və müddətindən asılı olaraq öyrənilmiş və nəticələr Cədv. 1-də verilmişdir.

Kobalt birləşməsinin və sokatalizatorun təbiətinin təsiri. Kobalt ditiofosfat+DEAX (və yaxud, MAO, EASX, EADX) və kobalt alkilsantogenat + EASX katalitik sistemləri iştirakı ilə 1,4-sis-mənzəllərinin miqdarı 90-97% və şaxələnmə indeksi 0.92-0.98 (Cədv. 1, təcr. 1-4) olan xətti 1,4-sis-polibutadienlər alınmışdır. Kobalt alkilsantogenat+TEA katalitik ditiosistemlərindən istifadə edildikdə xətti kristallik sindiotaktik 1,2-polibutadienlər əldə olunmuşdur. Bu zaman 1,2- mənzəllərinin miqdarı və şaxələnmə indeksi, müvafiq olaraq, 93.0-98.0% və 0.98 (Cədv. 1, təcr. 5 və 6) olmuşdur.

Cədvəl 1. Kobalt ditiobirləşməsi və alüminium üzvi birləşmə əsaslı ditiostemlərin katalitik aktivliklərinin butadienin polimerləşməsində müqayisəli öyrənilməsi. Reaksiya şəraiti: $[M]=2.0$ mol/l; Al:Co=100:1; T=298K; həlledici – toluol

TəcürbələrİN Nö-si	Kobalt ditiobirləşməsi	Alüminium üzvi birləşməsi	$[Co] \cdot 10^4$, mol/l	Zaman, dəq	PBD-nin çıxımı, % (çəki)	Katalizatorun məhsuldarlığı kq PBD/q Co · saat	$[\eta]$, dl/g	Şaxələnmə indeksi (gM)	M_w/M_n	Mikrostruktur, %		
										1,4-sis	1,4-trans	1,2-
1.	DKDTF-Co	DEAX	1.0	60	98.0	12.0	2.5	0.92	3.8	90	8	2
2.	DEDTF-Co	MAO	1.0	60	97.0	30.0	3.6	0.93	3.6	97	2	1
3.	DFDTF-Co	EADX	1.0	60	94.0	34.0	3.0	0.98	3.2	95	3	2
4.	BuKs-Co	EASX	2.0	60	80.0	28.0	3.1	0.98	2.6	95	2	3
5.	EtKs-Co	TEA	2.0	60	93.0	30.0	4.1	0.98	-	2	2	96
6.	i-PrKs-Co	TEA	2.0	60	98.0	35.0	3.8	0.98	-	1	1	98
7.	DEDTK-Co	DEAX	1.0	60	85.0	20.0	4.3	0.98	3.3	58	8	34
8.	DMDTK-Co	DIBAX	1.0	120	85.0	19.5	3.8	0.96	4.2	65	15	20
9.	DBDTK-Co	DEAX	1.0	120	92.0	22.0	3.7	0.94	3.5	66	12	22
10.	DBnzDTK-Co	MAO	1.0	120	88.0	20.0	3.5	0.95	3.6	65	13	22
11.	DFDTK-Co	DIBAX	1.0	120	90.0	21.0	3.8	0.96	3.5	63	12	25
12.	DEDTK-Co	EASX	1.0	60	96.0	44.0	1.5	0.35	1.4	70	5	25
13.	DMDTK-Co	EASX	1.0	60	92.0	42.0	2.1	0.55	1.5	60	5	35
14.	DBnzDTK-Co	EADX	1.0	60	97.0	45.0	1.8	0.60	1.6	60	10	30
15.	DFDTK-Co	EADX	1.0	60	98.0	55.0	2.0	0.52	1.5	60	7	33
16.	DEDTK-Co	EADX	1.0	60	94.0	33.0	1.9	0.43	1.6	72	3	25
17.	DBDTK-Co	EADX	1.0	60	92.0	22.0	1.8	0.48	1.7	71	7	22
18.	DIPDTK-Co	EASX	2.0	60	97.0	34.0	2.5	0.35	1.3	60	10	30

Qeyd: DEAX-dietilalüminium xlorid; MAO-metilalüminiumoksan; EASX-etirilalüminium seskvixlorid; EADX-etilalüminium dixlorid; TEA-trietilalüminium.

Kobalt dialkilditiokarbamat+DEAX (və yaxud, MAO, DİBAX) katalitik sistemləri 1,4-sis- və 1,2-mağqalarının miqdarı, müvafiq olaraq 58.0-

66.0% və 20.0-34.0% və şaxələnmə dərəcəsi 0.94-0.98 olan xətti 1,4-sis+1,2-polibutadienlər alınmasına imkan verir (Cəd. 1, təc. 7-11).

Yüksək şaxəli 1,4-sis+1,2-polibutadienlər yalnız kobalt dialkilditiokarbamat+EASX (və yaxud alkilalüminium dixlorid) katalitik ditiostemləri iştirakı ilə alınır (Cəd. 1, təc. 12-18). Bu zaman polimerin çıxımı 92.0-98.0%, katalizatorun məhsuldarlığı 22.0-55.0 kg PBD/g Co•saat, alınan polimerin xarakteristik özlülüyü 1.5-2.5 dl/g, 1,4-sis 60.0-72.0%, 1,2-vinil qruplarının miqdarı 22.0-35.0% və şaxələnmə indeksi isə 0.35-0.60 olur.

DEDTK-Co+EASX katalitik sistemi sonrakı tədqiqatlar üçün optimal katalizator olaraq seçilmişdir.

Müxtəlif amillərin katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə, prosesin məhsul-darlığına, alınan polimerlərin şaxəlilik dərəcəsinə, molekul kütləsinə və molekul kütlə paylanmasına təsiri

Həlledicinin təbiətinin təsiri. Toluol və benzol həlledicilərində, müvafiq olaraq, polimerin çıxımı 96 və 92%, katalizatorun məhsuldarlığı 44 və 42 kq PBD/q Co•saat, 1,2-vinil qruplarının miqdarı 30 və 21%, xarakteristik özlülük 1.5 və 1.3 dl/q və şaxələnmə indeksi 0.35 və 0.60 olur (Cəd. 2, təc. 1 və 2). Xlorbenzol və heksan həlledicilərində isə, müvafiq olaraq, polimerin çıxımı 97 və 88%, katalizatorun məhsuldarlığı 44 və 40 kq PBD/q Co•saat, 1,2-vinil qruplarının miqdarı 22 və 20%, xarakteristik özlülük 1.6 və 1.9 dl/q və şaxələnmə indeksi 0.65 və 0.55 təşkil edir (Cəd. 2, təc. 3 və 4). Şaxələnmə indeksindən görüldüyü kimi, istifadə olunan həlledicinin təbiətindən asılı olmayaraq DEDTK-Co+EASX katalitik ditiostemi iştirakı ilə şaxələnmə indeksləri 0.35-0.65 arasında dəyişən şaxələnməmiş 1,4-sis+1,2-polibutadienlər alınır.

Həm əlverişli nəticələr alınması, həm də sənayedə geniş istifadə olunması səbəblərindən sonrakı tədqiqatlar üçün optimal həlledici olaraq toluol seçilmişdir.

Kobaltın qatılığının təsiri. Bu parametrin $(0.5-10.0) \cdot 10^{-4}$ mol/l arasında artması polimerin çıxımının 90-99%, şaxələnmə indeksinin 0.35-0.75 və 1,2-maңqalarının miqdarının 20-40% arasında artmasına, xarakteristik özlülüyn və polidisperslik dərəcəsinin isə, müvafiq olaraq 2.5-1.3 dl/q və 1.35-1.05 arasında azalmasına səbəb olur. Buradan kobaltın qatılığını dəyişdirməklə asanlıqla polimerin şaxələnmə indeksinin dəyişə bilməsinin mümkünlüyü aydın görünür.

Cədvəl 2. Reaksiya parametrlərinin DEDTK-Co+EASX katalitik ditiyo-sistemi iştirakı ilə butadienin polimerləşməsi prosesinə təsiri. Həllədicisi – toluol.

Təcrübələrin NN	[Co]·10 ⁴ , mol/l	Al:Co	[M], mol/l	T, K	Zaman, dəq	PBD çıxımı, çəki %	Kat.məhsuldarlığı, kq PBD/q Co•s	[η], dl/q	Şaxələnmə indeksi (gM)	M _w /M _n	Mikrostruktur, %		
											1,4-sis	1,4-trans	1,2-
1	1.0	100	2.0	298	60	92.0	44.0	1.5	0.35	1.04	68	2	30
2*	1.0	100	2.0	298	60	92.0	42.0	1.3	0.60	1.09	72	7	21
3*	1.0	100	2.0	298	60	97.0	44.0	1.6	0.65	1.11	72	6	22
4*	1.0	100	2.0	298	60	88.0	40.0	1.9	0.55	1.15	75	5	20
5	0.5	100	2.0	298	90	90.0	50.0	2.5	0.35	1.35	75	5	20
6	2.5	100	2.0	298	60	97.0	43.9	2.0	0.42	1.23	68	7	25
7	5.0	100	2.0	298	30	98.0	43.0	1.5	0.65	1.14	65	5	30
8	10.0	100	2.0	298	10	99.0	40.0	1.3	0.75	1.05	55	5	40
9	1.0	10	2.0	298	60	87.0	39.0	2.3	0.75	1.24	72	4	24
10	1.0	50	2.0	298	60	95.0	43.5	1.9	0.55	1.25	72	3	25
11	1.0	100	1.0	298	60	98.0	22.0	1.3	0.30	1.22	60	10	30
12	1.0	100	3.0	298	60	97.0	26.6	2.0	0.38	1.31	65	7	28
13	1.0	100	5.0	298	60	90.0	50.0	4.3	0.40	1.28	70	10	20
14	1.0	100	2.0	318	60	95.0	45.0	1.8	0.40	1.24	70	3	27
15	1.0	100	2.0	333	60	90.0	47.0	2.0	0.45	1.31	71	2	27
16	1.0	100	2.0	298	10	86.0	44.0	0.9	0.70	1.22	62	3	35
17	1.0	100	2.0	298	90	96.0	30.2	2.0	0.35	1.25	68	7	25
18	1.0	100	2.0	298	120	99.0	20.0	2.5	0.30	1.32	63	13	24

Qeyd: *) Təcrübələr 2-4-də həllədicisi kimi, müvafiq olaraq, benzol, xlorbenzol və heksan götürülmüşdür.

Al:Co nisbətini təsiri. Al:Co nisbətini (10-100):1 arasında artması ilə polimerin çıxımı 87-96%, katalizatorun məhsuldarlığı 39.0-44.0 kq PBD/q Co•saat və 1,2-vinil qruplarının miqdarı 24-30% arasında artır, xarakteristik özlülük 2.3-1.5 dl/q və şaxələnmə indeksi 0.75-0.35 arasında azalır (Cədv. 2, təc. 9, 10, 1).

Monomerin qatılığının təsiri. Bu parametrin 1.0-5.0 mol/l arasında artması ilə polimerin çıxımı 98.0-90.0%, məhsuldarlığı 22.0-50.0 kq PBD/q

Co•saat, 1,2-vinil qruplarının miqdarı 30-20%, xarakteristik özlülük 1.3-4.3 dl/g və şaxələnmə indeksi 0.30-0.40 arasında dəyişir (Cəđ. 2, təc. 11, 1, 12, 13).

Bununla da şaxələnmə indeksinin Al:Co nisbətinin dəyişməsiylə geniş (0.35-0.75), monomerin qatılığının dəyişməsilə isə dar (0.30-0.40) çərçivədə tənzimlənməsinin mümkünlüyü təyin edilmişdir.

Reaksiya temperaturunun təsiri. Temperaturun 298-333K arasında artması ilə polimerin çıxımı 96.0-90.0%, 1,2-vinil qruplarının miqdarı 30-27% arasında azalır, katalizatorun məhsuldarlığı 44.0-47.0 kq PBD/q Co•saat, xarakteristik özlülük 1.5-2.0 dl/g və şaxələnmə indeksi 0.35-0.40 arasında artır (Cəđ. 2, təc. 1, 14 və 15).

Reaksiya müddətinin təsiri. Reaksiya müddətinin 10-120 dəq. arasında artması səbəbindən polimerin çıxımı 86-99%, xarakteristik özlülük 0.9-2.5 dl/q arasında artsa da, katalizatorun məhsuldarlığı 44.0-20.0 kq PBD/q Co•saat, 1,2-vinil qruplarının miqdarı 35-24% və şaxələnmə indeksi isə 0.70-0.35 arasında azalır (Cəđ. 2, təc. 1, 16, 17 və 18).

Sintez olunmuş yüksək şaxəli polibutadienlərdə şaxələnmənin növləri və onların əmələ gəlməsi mexanizmləri araşdırılmış və göstərilmişdir ki, kobalt dialkil(aryl)diokarbamat+alkilalüminium seskvixlorid katalitik ditiostemlərinin iştirakı ilə butadienin polimerləşməsi həm radikal-koordinasion, həm də nəzarət oluna bilən radikal "canlı" polimerləşmə (RAFT-polimerləşməsi) mexanizmi üzrə baş verməsi mümkündür.

2. Şaxəli və xətti polibutadienlərin durulaşdırılmış məhlullarının xassələrinin müqayisəli öyrənilməsi

Dar molekul-kütlə paylanmasına malik şaxəli və xətti polibutadienlərin polidisperslik dərəcəsi 1.15-1.2 olan nümunələri sintez olunmuş və sonra 6 dəfə fraksiyalaşdırılaraq daha dar polidisperslik dərəcəsinə (1.01-1.05) malik fraksiyalar əldə olunmuşdur. Alınan dar molekul kütləli şaxəli (Ş) və xətti (X) polibutadien nümunələrinin əsas xassələri cəđ. 3-də verilmişdir. Ş və X hərfələrinin yanındakı rəqəmlər polimerlərin 1/1000 molekul kütləsini göstərir.

Sintez olunmuş yüksək şaxəli (Ş30, Ş60, Ş80 və Ş300) və xətti (X50, X100 və X300) 1,4-sis+1,2-polibutadien nümunələri statik və dinamik işıq səpələnməsi və viskozimetriya üsulları ilə durulaşdırılmış yaxşı (sikloheksan) və pis (θ-həlləddici - dioksan) məhlullarında xarakterizə edildilər. Sikloheksan məhlulları 295K, dioksan məhlulları isə 298-323K temperatur arasında öyrənilmişdir. Bu üsullarla polimerlərin orta kütlə molekul kütləsi

(M_w), dönmə radiusu (R_D), diffuziya əmsalı (D_0), ikinci virial əmsal (A_2), diffuziya əmsalının qatılıqdan asılılıq sabiti (K_D) (cəđ. 4), xarakteristik özlülük ($[\eta]$) və Haggins sabiti (K_H) kimi əsas parametrləri təyin olunmuşdur (cəđ. 5). Təcrübələr zamanı polimer məhlulunun qatılığında asılı olaraq nisbi (η_n), xüsusi (η_x) və gətirilmiş (η_x/c) özlülükləri təyin olunmuşdur.

Cəđvəl 3. Şaxəli və xətti polibutadienlərin əsas xassələri

№	İşarəsi	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n	f	Mikrostruktur, %		
						1.4-sis	1.4-trans	1.2-
1	Ş30	2.66	2.58	1.03	8	75	5	20
2	Ş60	6.01	5.84	1.03	6,6	73	4	23
3	Ş80	8.02	7.91	1.01	6,6	68	2	30
4	Ş300	32.7	31.1	1.05	6,3	62	1	37
5	X50	5.08	5.02	1.01	2	70	6	24
6	X100	10.1	10.0	1.01	2	65	5	30
7	X300	31.4	30.3	1.04	2	60	2	38

Qeyd: M_w – orta kütlə molekul kütləsi; M_n – orta ədədi molekul kütləsi; $D=M_w/M_n$ – polidisperslik dərəcəsi; f – funksionallıq.

Cəđvəl 4. Xətti və şaxəli polibutadienlərin 295K-də sikloheksanda statik və dinamik işıq səpələnməsi analizinin nəticələri.

Nümunə	$\bar{M}_w/10^4$ (g mol ⁻¹)	R_G (nm)	$A_2/10^{-4}$ (mol ml g ⁻²)	$D_0/10^{-7}$ (cm ² s ⁻¹)	k_D (cm ³ g ⁻¹)
X50	5.8±0.2	11.9±1.2	15.2±0.6	3.69±0.44	33.9±30.3
X100	11.8±0.2	17.1±0.5	12.5±0.4	2.72±0.35	23.0±20.5
X300	36.9±0.3	32.5±0.5	10.5±0.1	1.27±0.08	124.4±26.5
Ş30	37.5±0.7	18.8±0.4	4.3±0.3	1.29±0.10	91.6±33.2
Ş60	23.9±0.3	16.4±0.5	7.3±0.2	1.58±0.12	84.8±29.4
Ş80	35.8±0.4	24.4±0.7	6.8±0.1	1.27±0.05	106.4±17.0
Ş300	58.1±0.1	43.7±0.5	7.6±0.3	-	-

Xətti polibutadienlər X50, X100 və X300 üçün 1,4-dioksanda işıq statik və dinamik paylanması tədqiqatlarının nəticələri müvafiq olaraq cəđ. 6-8-də verilmişdir. Xətti polibutadienlər üçün dioksanda M_w ölçmənin temperatur intervalında təxminən sabit, tsikloheksanda və GNX vasitəsilə ölçülənlərlə (ən yüksək molekul kütləsi olan polibutadien X300-dən başqa) isə azalır. Şaxəli polimerlərdə aqreqasiya prosesi səbəbindən temperaturun azalması ilə M_w -nin artımı müşahidə edilir. Yüksək temperaturlarda şaxəli polimer Ş30 daha çox aqreqasiyaya uğradığı üçün sikloheksan və GNX-da müəyyən edilənlərdən daha böyük M_w -yə malik olur (Cəđ. 8).

Cədvəl 5. Xətti və şaxəli polibutadienlərin 295K temperaturda sikloheksan məhlulunda özlülükləri

Nümunə	$[\eta]$ (ml·g ⁻¹)	k_H
X50	68.7±0.2	0.40±0.01
X100	113.4±0.3	0.41±0.01
X300	245.5±0.3	0.41±0.01
Ş30	112.2±0.1	0.63±0.01
Ş60	105.8±0.1	0.54±0.01
Ş80	122.4±0.1	0.58±0.01
Ş300	299.6±0.6	0.36±0.01

Cədvəl 6. X50 üçün 1,4-dioksanda 299-323K temperaturda işığın səpələnməsi tədqiqatlarının nəticələri

Temperatur (K)	$\bar{M}_w/10^4$ (g·mol ⁻¹)	R_G (nm)	$A_2/10^{-4}$ (mol·ml·g ⁻²)
299.5	5.03±0.01	9.6±0.8	-1.12±0.26
303.0	5.13±0.12	13.9±1.0	0.09±0.41
308.0	4.96±0.09	11.0±1.4	0.09±0.33
313.0	5.00±0.12	9.3±1.6	2.16±0.41
323.0	5.21±0.13	12.2±1.1	4.53±0.44

Cədvəl 7. X100 üçün 1,4-dioksanda 299.5-323K temperaturda işığın səpələnməsi tədqiqatlarının nəticələri

Temperatur (K)	$\bar{M}_w/10^4$ (g·mol ⁻¹)	R_G (nm)	$A_2/10^{-4}$ (mol·ml·g ⁻²)	$D_0/10^{-7}$ (cm ² ·s ⁻¹)	k_D
299.5	9.78±0.15	12.4±1.0	- 0.60±0.28	2.16±0.02	- 46.6±3.3
303.0	9.90±0.17	14.8±1.2	0.32±0.31	2.31±0.06	- 41.4±7.1
308.0	-	-	-	2.33±0.04	- 13.4±4.1
313.0	9.72±0.18	12.8±0.2	2.00±0.34	2.51±0.05	- 10.7±6.0
323.0	10.08±0.21	17.3±0.9	4.02±0.37	-	-

Cədvəl 8. Şaxəli polibutadien Ş30 üçün 308-323K temperaturda 1,4-dioksanda işığın səpələnməsi tədqiqatlarının nəticələri

Temperatur (K)	$\overline{M}_w/10^5$ (g·mol ⁻¹)	R_G (nm)	$A_2/10^{-4}$ (mol·ml·g ⁻²)	$D_0/10^{-7}$ (cm ² ·s ⁻¹)	k_D (cm ³ ·g ⁻¹)
308.0	5.79±0.08	23.0±0.8	0.09±0.18	1.52±0.14	-34.3±30.8
313.0	5.35±0.05	22.6±1.0	0.22±0.09	1.41±0.07	-19.8±15.1
323.0	4.79±0.14	24.3±0.6	1.24±0.48	1.31±0.06	26.0±18.8

Cədvəl 9. Şaxəli polibutadien Ş60 üçün 298-323K temperaturda 1,4-dioksanda işığın səpələnməsi tədqiqatlarının nəticələri

Temperatur (K)	$\overline{M}_w/10^5$ (g·mol ⁻¹)	R_G (nm)	$A_2/10^{-4}$ (mol·ml g ⁻²)	$D_0/10^{-7}$ (cm ² ·s ⁻¹)	k_D (cm ³ ·g ⁻¹)
298.0	-	-	-	1.50±0.01	-32.7±1.5
299.5	3.26±0.11	12.5±1.1	-0.02±0.19	1.56±0.04	-34.5±7.2
303.0	2.99±0.07	13.1±1.0	0.33±0.14	1.64±0.03	-22.6±4.7
308.0	2.76±0.10	14.3±0.8	0.92±0.22	1.80±0.06	-20.5±9.0
313.0	2.61±0.09	15.8±0.8	1.54±0.25	1.88±0.03	-3.7±3.2
323.0	2.25±0.08	16.2±1.2	2.70±0.30	2.24±0.14	-3.6±13.6

Cədvəl 10. Şaxəli polibutadien Ş80 üçün 298-323K temperaturda 1,4-dioksanda işığın səpələnməsi tədqiqatlarının nəticələri

Temperatur (K)	$\overline{M}_w/10^5$ (g·mol ⁻¹)	R_G (nm)	$A_2/10^{-4}$ (mol·ml·g ⁻²)	$D_0/10^{-7}$ (cm ² ·s ⁻¹)	k_D (cm ³ ·g ⁻¹)
298.0	5.08±0.07	19.4±0.8	-0.02±0.18	-	-
299.5	4.96±0.08	19.3±0.8	-0.08±0.21	1.78±0.43	-49.4±46.8
303.0	4.74±0.09	19.2±0.6	0.17±0.27	1.51±0.19	-15.9±27.9
308.0	4.03±0.10	20.0±0.6	0.36±0.40	1.63±0.14	-19.7±16.5
313.0	3.70±0.12	20.2±0.8	0.52±0.58	1.50±0.07	5.3±9.6
323.0	-	-	-	1.69±0.01	14.2±0.6

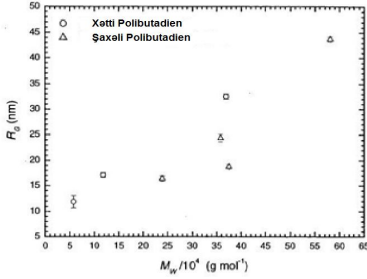
Cədvəl 11. Şaxəli polibutadien Ş300 üçün 298-323K temperaturda 1,4-dioksanda işığın səpələnməsi tədqiqatlarının nəticələri

Temperatur (K)	$\overline{M}_w/10^5$ (g·mol ⁻¹)	R_G (nm)	$A_2/10^{-4}$ (mol·ml·g ⁻²)	$D_0/10^{-7}$ (cm ² ·s ⁻¹)	k_D (cm ³ ·g ⁻¹)
298.0	7.87±0.20	29.1±1.0	0.34±0.21	0.84±0.05	-51.1±16.2
299.5	7.51±0.15	29.1±0.6	0.46±0.18	0.86±0.04	-45.2±15.2
303.0	7.10±0.17	29.4±1.3	0.82±0.23	0.89±0.05	-26.9±7.5
308.0	6.52±0.12	31.7±0.7	1.44±0.19	0.99±0.02	-14.2±4.3
313.0	6.09±0.16	31.4±0.9	1.89±0.29	1.08±0.01	-3.7±1.9
323.0	5.59±0.05	34.7±0.6	2.79±0.11	1.33±0.01	5.2±0.8

Yüksək temperaturlarda şaxəli polimerlər Ş60, Ş80 və S300 üçün M_w sikloheksan məhlulunda və GNX vasitəsilə alınanlarla oxşardır (Cəd. 9-11).

Həm xətti, həm də şaxəli polibutadienlər üçün dövretmə radiusunun (R_G) həm yaxşı, həm də θ -həllədicilərdə molekul kütləsinin artması ilə artdığı aşkar edildi (Şək. 1). R_G -nin sikloheksanda qiymətləri dioksanda alınanlardan daha genişdir.

Xətti və şaxəli polibutadienlər üçün R_G -nin M_w -dən loqarifmik

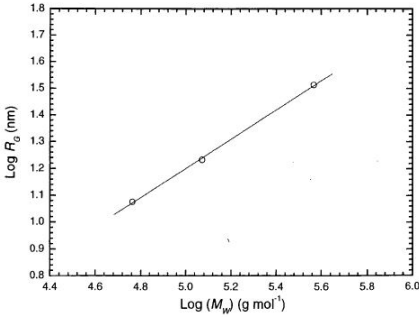


Şəkil 1. Xətti və şaxəli polibutadienlər üçün 298K temperaturda sikloheksanda R_G -nin M_w -dən asılılığı

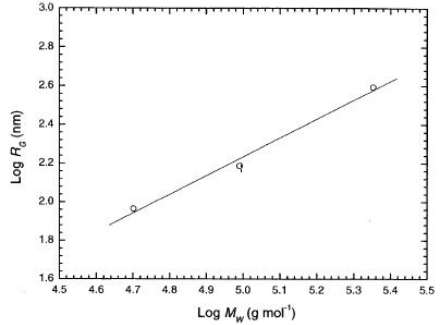
asılılığını Şəkil 2 və 2a-dan görmək olar və R_G -nin molekul kütləsindən asılılığı, müvafiq olaraq, aşağıdakı formullar ilə hesablanmışdır:

$$R_G = 3.0 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.54} \quad (1);$$

$$R_G = 4.84 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.49} \quad (1a)$$

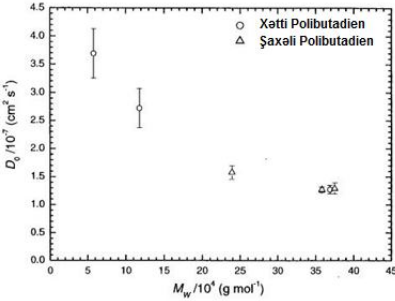


Şəkil 2. Xətti və şaxəli polibutadienlər üçün 298K temperaturda sikloheksanda R_G -nin M_w -dən loqarifmik asılılığı.

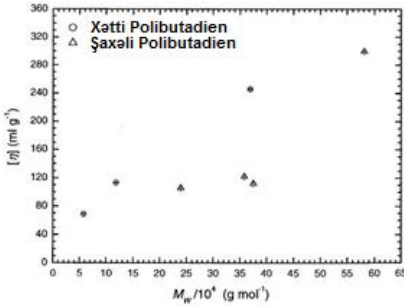


Şəkil 2a. Xətti və şaxəli polibutadienlər üçün 1,4-dioksanda 299.5K temperaturda R_G -nin M_w -dən loqarifmik asılılığı.

Həm xətti, həm də şaxəli polibutadienlər üçün ifrat durulaşmada ötürücü diffuziya əmsallarının (D_o) həm sikloheksan, həm də dioksanda molekül kütləsinin artması ilə azaldığı müşahidə olundu (Şək. 3).



Şəkil 3. Xətti və şaxəli polibutadienlər üçün sikloheksanda 298K temperaturda D_o -ın M_w -dən asılılığı.



Şəkil 4. 298K temperaturda sikloheksanda xətti və şaxəli polibutadienlər üçün $[\eta]$ -nın M_w -dən asılılığı.

Xətti və şaxəli polimerlərdə molekül kütləsinin artması ilə xarakteristik özlülükdə də artım olur (şək. 4). Şaxəli polimerlər üçün sabit molekül kütləsində qol funksionallığının artması ilə $[\eta]$ -də azalma müşahidə olunur. Eyni molekül kütləli yüksək şaxəli polibutadien nümunəsinin xarakteristik özlülüüyü xətti polibutadienə nisbətən daha aşağı olur. Yalnız şaxəli polimer Ş300-ün eyni molekül kütləli xətti polimerlərlə oxşar xarakteristik özlülüyə malik olduğu müəyyən edilmişdir.

Əldə olunmuş nəticələr ədəbiyyat materiallarında təsvir olunan ulduz poliutadienlərin, poliizoprenlərin və polistirolların əsas xarakteristikaları ilə müqayisə edilmişdir. Şaxələnmə indeksləri g , h və g' dönmə radiusunu (R_G), hidrodinamik radiusu (R_H) və xarakteristik özlülüüyü $[\eta]$ xarakterizə edir. Məlum olmuşdur ki, şaxələnmə indeksləri g , h və g' həm yaxşı və həm də θ -həllədicidə molekül kütləsinin artması ilə bir qədər artır (müvafiq olaraq, 0.38-1.27, 0.93-1.0 və 0.44-0.867) və ulduz funksionallığı (f) artdıqca azalır.

Şaxəli polimerlər üçün ekvivalent kürə radiusları R_H , R_V və R_T müvafiq olaraq D_o , $[\eta]$ və A_2 parametrləri əsasında hesablanmış və bu parametrlərin qiymətinin yaxşı həlledicilər üçün θ -həlledicidəkindən daha yüksək olduğu məlum olmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, həm xətti, həm də şaxəli polimerlər üçün molekul kütləsinin artması ilə D_o $(3.7-1.3) \cdot 10^7$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ arasında azalır.

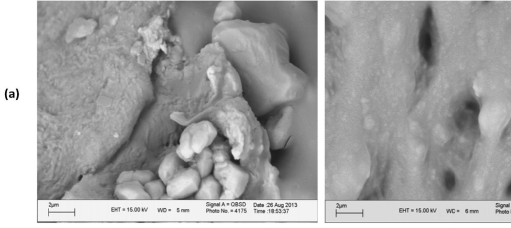
Dönmə radiusunun (R_G) həm xətti, həm də şaxəli (və ulduz) polibutadienlər üçün molekul ölçülərinin 13 nm-dən 45 nm-ə qədər artması ilə artdığı təsbit olundu. Şaxəli polimerlər üçün R_G eyni molekul kütləsinə malik xətti polimerlərlə müqayisədə daha aşağı olur və bu azalma ulduz funksionallığının artması ilə artır.

Şaxəli polimerlər xətti polimerlərlə müqayisədə daha böyük seqment sıxlığına malikdirlər. Belə ki, sabit şaxəli polimerlərin nisbətən kürəşəkilli təbiəti şaxə nüvəsinə yaxın olan artırılmış seqment sıxlıqları əldə edən daha sıx aqreqatların əmələ gəlməsinə imkan verir.

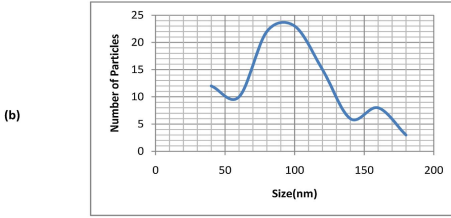
3. Sintez olunmuş yüksək şaxəliliyə malik polibutadienlərin dərman preparatlarının nəzarət oluna bilən nəqli sistemlərində sınağı

Bu tədqiqatlarda modifikasiya olunmuş karboksimetilnişasta (KMN) və yüksək şaxəli 1,4-sis+1,2-polibutadien (1,4-sis+1,2-PBD) yeni polimer-matris nanohissəcikləri (PMN) kimi dərmanın dəri vasitəsilə nəqli sistemləri üçün istifadə edilmişdir. Xüsusi metodika ilə əvvəlcə KMN, sonra isə KMN-1,4-sis+1,2-PBD nanohissəcikləri (PMN) klonidin ilə hazırlanmışdır. Klonidin yüklü KMN-1,4-sis+1,2-PBD PMN ölçü və paylanmasına görə FESEM vasitəsilə xarakterizə olundu. Göstəricilərdən məlum oldu ki, PMN bərk və yaxşı sferik həndəsi quruluşla malikdirlər (şək. 5).

SEM təsvirindən əldə olunan ölçü paylanması PMN təqribən 40-100 nm-ə qədər aralıqda dəyişən nisbətən geniş ölçü paylanmasını təsdiqləyir. Klonidin PMN-lərdə kapsullaşdırılmasından sonra hamar səth və sıx quruluş əldə olundu. Müxtəlif nəzəri yükləmə sıxlıqlarına malik klonidin-PMN yükləmə tərkibi analiz edilmiş və 5, 10 və 20% nəzəri yükləmə sıxlıqları olan PMN dərman yükləmə sıxlığı, yükləmə səmərəliliyi, klonidin və PMH çıxımları hesablanmışdır (cəđ. 13).



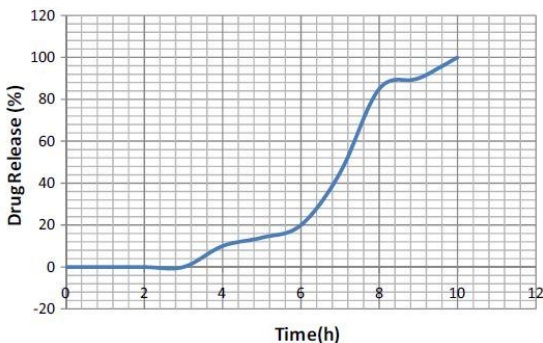
Şəkil 5. Klonidin yüklü KMN-1,4-sis+1,2-PBD PMN-nin skanedici elektron mikroskop vasitəsilə təsvir olunmuş morfoloqiyası (a); klonidin yüklü KMN-1,4-sis-PBD PMN-nin SEM təsvirindən əldə olunan ölçü paylanması (b).



Klonidin miqdarı eyni şərtlər daxilində alınan standart kalibrlemə əyrisindən istifadə etməklə təyin olunmuşdur. Klonidin insan bədənində matris sistemindən ayrılmasının ilkin mexanizmi diffuziya, şişmə və dağılmadır. PMN 3 saat ərzində şişdikdən sonra 10 saat ərzində tədricən insan bədənində sovrulur (şək. 6).

Cədvəl 13. Klonidin yüklü müxtəlif KMN-1,4-sis+1,2-PBD PMN-nin tərkibləri və xarakteristikaları.

Dəyişənlər	Miqdar	Orta hissəcik ölçüsü (nm)	Kapsullaşdırılma effektivliyi (%)
Klonidin	0	1.79 ± 0.12	-
	5	1.87 ± 0.10	73.41 ± 0.12
	10	2.33 ± 0.04	80.10 ± 0.10
	15	2.10 ± 0.80	83.64 ± 0.05
	20	2.87 ± 0.06	92.18 ± 0.08
Zaman(h)	10 min	1.74 ± 0.13	65.56 ± 0.24
	20 min	1.62 ± 0.10	87.12 ± 0.10
	40 min	1.43 ± 0.04	75.49 ± 0.02
Qurutma(°C)	Donduraraq qurutma	1.15 ± 0.16	68.10 ± 0.03
	45	1.24 ± 0.04	57.12 ± 0.12



Şəkil 6. Klonidin yüklü KMN-1,4-sis+1,2-PBD PMN-nin 37°C-də ayrılması.

NƏTİCƏLƏR

1. Kobaltın üzvi ditiotörəmələri və alüminium üzvi birləşmələrdən istifadə etməklə tərkibində 20-40% 1,2-mağqaları olan yüksək şaxəli və xətti quruluşlara malik 1,4-sis+1,2-polibutadienlərin birmərhələli alınması prosesi üçün yeni katalitik ditiosistemlər işlənilib hazırlanmışdır.

2. Göstərilmişdir ki, yüksək şaxəli polibutadienlər DEDTK-Co+EASX katalitik sistemi $[Co]=(1.0-10.0)\cdot 10^{-4}$ mol/l, $[M]=1.0-6.0$ mol/l, Al:Co=100:1, $T=298K$ şəraitində, xətti polibutadienlər isə eyni şəraitdə DEDTK-Co+DEAX katalitik sistemi iştirakı ilə sintez olunmuşdur.

3. Optimal katalitik sistem - DEDTK-Co+EASX iştirakı ilə toluol məhlulunda və optimal şəraitdə ($[Co]=(1.0-2.5)\cdot 10^{-4}$ mol/l, $[M]=2.0$ mol/l, Al:Co=100:1, $T=298K$) 96-97% çıxımla, 44.0-50.0 kq PBD/ q Co•saat məhsuldarlıqla, xarakteristik özlülüüyü 1.5-2.0 dl/q, 1,4-sis mağqalarının miqdarı 62-75%, 1,2-mağqalarının miqdarı 21-35%, polidisperslik dərəcəsi 1.04-1.23 və şaxələnmə indeksi 0.35-0.42 olan yüksək şaxəli 1,4-sis+1,2-polibutadien nümunələri əldə olunmuşdur.

4. Sintez olunmuş yüksək şaxəli (Ş30, Ş60, Ş80 və Ş300) və xətti (X50, X100 və X300) 1,4-sis+1,2-polibutadien nümunələri statik və dinamik işıq səpələnməsi və viskozimetriya üsulları ilə durulaşdırılmış yaxşı (sikloheksan) və θ -həlləddici (dioksan) məhlullarında xarakterizə edilmişdir. Bu üsullarla polimerlərin orta kütlə molekul kütləsi (M_w), dönmə radiusu (R_G), diffuziya əmsalı (D_0), diffuziya əmsalının qatılıqdan asılılıq sabiti (K_D), xarakteristik özlülük ($[\eta]$) və Haggins sabiti (K_H) kimi əsas parametrləri təyin olunmuşdur. Sikloheksan məhlulları 295K, dioksan məhlulları isə 298–323K temperatur aralığında öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, eyni molekul kütləli yüksək şaxəli polibutadien nümunəsinin xarakteristik özlülüüyü xətti polibutadienə nisbətən daha aşağı olur. Yalnız şaxəli polimer Ş300-ün eyni molekul kütləli xətti polimerlərlə eyni

xarakteristik özlülüyə malik olduğu da aşkar edilmişdir. Xətti və şaxəli polimerlərdə molekul kütləsinin artması ilə xarakteristik özlülükdə də artım müşahidə olunmuşdur.

5. Əldə olunmuş nəticələr ədəbiyyat materiallarında təsvir olunan ulduz poliutadienlərin, poliizoprenlərin və polistirolların əsas xarakteristikaları ilə müqayisə edilmişdir. Şaxələnmə indeksləri g , h və g' dönmə radiusunu (R_G), hidrodinamik radiusu (R_H) və xarakteristik özlülüüyü $[\eta]$ xarakterizə edirlər. Məlum olmuşdur ki, şaxələnmə indeksləri g , h və g' həm yaxşı və həm də θ -həllədedicidə molekul kütləsinin artması ilə bir qədər artır (müvafiq olaraq, 0.38-1.27, 0.93-1.0 və 0.44-0.867) və ulduz funksionallığı (f) artıqca azalır.

6. Şaxəli polimerlər üçün ekvivalent kürə radiusları R_H , R_V və R_T müvafiq olaraq D_o , $[\eta]$ və A_2 parametrləri əsasında hesablanmış və bu parametrlərin qiymətlərinin yaxşı həllədedicilər üçün θ -həllədedicidəkindən daha yüksək olduğu aşkar edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, həm xətti, həm də şaxəli polimerlər üçün molekul kütləsinin artması ilə D_o ($3.7-1.3 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) arasında azalır.

7. Dönmə radiusunun (R_G) həm xətti, həm də şaxəli (və ulduz) poli-butadienlər üçün molekulun ölçüsünün 13 nm-dən 45 nm-ə qədər artması ilə artdığı təsbit edilmişdir. Şaxəli polimerlər üçün R_G eyni molekul kütləsinə malik xətti polimerlərlə müqayisədə daha aşağı olur və bu fərq ulduz funksionallığının artması ilə artır.

8. Müəyyən edilmişdir ki, şaxəli polimerlər xətti polimerlərlə müqayisədə daha yüksək seqment sıxlığına malikdirlər. Belə ki, sabit şaxəli polimerlərin nisbətən kürəşəkilli təbiəti şaxə nüvəsinə yaxın olan artırılmış seqment sıxlıqları əldə edən daha sıx aqreqatların əmələ gəlməsinə imkan verir.

9. Sintez olunmuş yüksək şaxəliliyə malik polibutadienlər dərman preparatlarının nəzarət oluna bilən nəqli sistemlərində sınaqdan çıxarılmış və müsbət nəticələr əldə edilmişdir.

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə əks olunmuşdur.

1. F.Ə.Nəsirov, F.M.Novruzova, S.H.Əxyari, A.H.Əzizov, N.F.Canıbəyov. Şaxələnmiş polibutadienlərin alınma üsulu. Azərbaycan Respublikası patenti No İ 20110059, 28.06.2011 (prioritet 29.04.2009).
2. M.R.Saboktakin, Sh.Akhyari, F.A.Nasirov. Synthesis and Characterization of Modified Starc/Polybutadiene as Novel Transdermal Drug Delivery System. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69, p.442-446.
3. Əxyari Ş.H., Nəsirov F.Ə., Canıbəyov N.F. Şaxələnmiş (dendriqraft, arboressent) polimerlər, alınma üsulları və istifadə sahələri (icmal). Kimya problemləri. 2015, N 2, səh. 121-143.
4. Ахъяри Ш, Насиров Ф.А., Ерол Ербай, Рафиева С.Р., Джанибеков Н.Ф. Синтез гиперразветвленного 1,4-цис+1,2-полибутадиена с помощью новых каталитических дитиосистем. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, 17, 2 (62), s.166-172 (рус); s. 158-164 (анг.)
5. Akhyari Sh., Nasirov F.A., Erol Erbay, Janibayov N.F. Hyper Branched 1,4-cis+1,2-Polybutadiene Synthesis Using Novel Catalytic Dithiosystems. In book: Chemical and Structure Modification of Polymers. 2015, p.333-344 / Pyrzynski K., Nyesko C., Zaikov G. Edts), Apple Academic Press., New Jersey, Waretawn, USA,
6. Akhyari Sh., Nasirov F.A., Erol Erbay, Janibayov N.F. Synthesis of Hyper Branched 1,4-cis+1,2-Polybutadiene by Using New Catalytic Dithiosystems. In book: Additives in Polymers: Analysis and Applications, 2015, ch.8, p.237-247 / Berlin A., Rogovina S., Zaikov G. (Edts.), CRC net BASE, Apple Akad. Press, 325 p.
7. F.Nasirov, Sh.Akhyari, N.Janibayov, S.Rafiyeva. One-Step Synthesis of Hyperbranched (Dendriqraft) Polybutadienes. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series, 2016, v.42, N1, p.72-78.
8. Nasirov F.A., Novruzova F.M., Akhyari Sh., Azizov A.H., Janibayov N.F. Synthesis and Study of Hyperbranched Polybutadiene Poly(4-vinylpyridine)polyblok Copolymer and Comb-shaped. 8th International Seminar on Polymer Science and Technology, 20-28 October, 2007, Tehran, IIR.

9. F.A. Nasirov, F.M.Novruzova, S.H.Akhyari, A.H.Azizov, N.F.Janibayov. Synthesis and Study of Hyperbranched Polybutadiene Polyblock copolymers. XXII National Chemistry Congress, 6-10 September, 2009, Magosa, N.Cyprus.
10. Ş.H.Əxyari, F.Ə.Nəsirov, F.M.Novruzova, N.F.Cambəyov. Şaxələnməmiş polibutadienlərin sintezi və istifadə sahələrinin araşdırılması. VII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyəv Konfransı, 2009, 29 sent-2 okt., Bakı. Səh.268-269.
11. Sh.Ahyari, F.Nasirov, E.Erbay, A.Azizov, N.Janibayov. Synthesis and Investigation of Branched Polybutadienes Received by using Catalytic Dithiosystems Cobalt-DTC+Alkylaluminumdichloride. Materials of VIII International Mamedaliyev Conference, 3-6 October, 2012, Baku, Azerbaijan, p.78.
12. Sh.H.Akhyari, F.Nasirov, E.Erbay, A.H.Azizov, N.F.Janibayov. Synthesis of Hyperbranched 1,4-cis+1,2-polybutadiene by using New Catalytic Dithiosystems. Third International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. 1-4 September 2013, Tbilisi, Georgia, p.25.
13. Sh.H.Akhyari, F.A.Nasirov, E.Erbay, A.H.Azizov, N.F.Janibayov. Synthesis of Hyperbranched 1,4-cis+1,2-polybutadiene by using Cobalt Dithiocarbamate+Alkylaluminumchloride Catalytic Dithiosystems. Materials of International Russian-Azerbaijani Symposium on "Catalysis in the Solving of Problems of Petro Chemistry and Petro Refinery". 17-19 September, Sankt-Petersburg, Russia, p.49.
14. Sh.Akhyari, F.A.Nasirov, M.Saboktakin. Synthesis and Characterization of Modified Starc/Polybutadiene as Novel Transdermal Drug Delivery System. Asian Nano Forum Conference, 8-11 March, 2015, Kish Island, Iran.

Шахаб Ахьяри

Синтез и исследование свойств высокоразветвленных полибутадиенов

РЕЗЮМЕ

Разветвленность в полидиенах (полибутадиен, полиизопрен и т.д.) приводит к снижению их вязкости в растворах, а также улучшает процесс их переработки. Диссертационная работа посвящена процессу получения высокомолекулярных высокоразветвленных 1,4-цис+1,2-полибутадиенов с использованием новых каталитических систем на основе диалкил(арил)дитиокарбаматов кобальта и алкилалюминий сесквихлорида. Определены оптимальный катализатор (диэтилдитиокарбамат кобальта+диэтилалюминий сесквихлорид) и оптимальные условия ($[Co]=(1.0-2.5)\cdot 10^{-4}$ mol/l, $[M]= 2.0$ mol/l, Al:Co = 100:1, T=298 K) для синтеза высокоразветвленного 1,4-цис+1,2-полибутадиена с выходами 92.0-97.0%, производительностью катализатора 44.0-50.0 кг ПБД/г Co•час, характеристической вязкостью 0.9-2.5 дл/г, содержанием 1,4-цис-звеньев 62-75%, 1,2-винильных групп 21.0-35.0% и с индексом разветвления 0.35-0.42.

Рассмотрен предполагаемый механизм образования активных каталитических центров и разветвлений в полимере. Сделано предположение о возможности протекания как радикально-координационной, так и контролируемой/«живой» RAFT-полимеризации в присутствии указанных каталитических дитиосистем.

Методами статического и динамического светорассеяния и вискозиметрии сопоставительно изучены свойства синтезированных образцов разветвленных и линейных полибутадиенов в разбавленных растворах в циклогексане (хороший растворитель) и диоксане (θ -растворитель). Определены среднемассовая молекулярная масса (M_w), радиус вращения (R_G), коэффициент диффузии (D_0), коэффициент зависимости D_0 от концентрации раствора (K_D), характеристическая вязкость ($[\eta]$) и коэффициент Хаггинса (K_H).

На основе разветвленного 1,4-цис+1,2-полибутадиена и карбоксиметилкрахмала синтезированы полимер-матричные наночастицы, которые успешно испытаны в системе контролируемого транспорта лекарственного средства через кожу человека.

Shahab Akhyari
The synthesis and characterisation of hyperbranched polybutadienes

SUMMARY

Branching in polydienes (polybutadiene, polyisoprene, etc.) lead to decrease in their solutions viscosity and also improves of their processing process. Dissertation work is devoted to process obtaining the high-molecular hyperbranched 1,4-cis+1,2 polybutadienes with the use of new catalytic systems on the basis of dialkyl(aryl)dithiocarbamates of cobalt and alkyl-aluminium sesquichloride. Were defined the optimum catalyst (cobalt diethyldithiocarbamate+diethylaluminium sesquichloride) and optimum conditions ($[Co] = (1.0-2.5) \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[M] = 2.0$ mol/l, Al:Co = 100:1, $T=298K$) for synthesis of hyperbranched 1,4-cis+1,2 polybutadienes with exits of polymer - 92.0-97.0%, productivity of catalyst - 44.0-50.0 kg of PBD/g Co•hour, characteristic viscosity - 0.9-2.5 dl/g, the content of 1,4-cis - 62-75%, the 1,2-vinyl groups - 21.0-35.0% and with a branching index - 0.35-0.42.

The estimated mechanism of formation of the active catalytic centers and branchings in polymer is considered. The assumption of a possibility of course of both radical coordination, and controlled/"live" RAFT-polymerization in the presence of the specified catalytic dithiosystems is made.

By the methods of static and dynamic light scattering and viscometry were comparable studied properties of the synthesized samples of branched and linear polybutadienes in the diluted solutions, such as cyclohexane (good solvent) and dioxane (θ -solvent). The average weight molecular mass (M_w), radius of giration (R_G), diffusion coefficient (D_0), coefficient of dependence of D_0 on the concentration of solution (K_D), characteristic viscosity ($[\eta]$) and Haggins coefficient (K_H) are determined.

On the basis of branched 1,4-cis+1,2-polybutadiene and carboxymethylstarch the polymer matrix nanoparticles, which are successfully tested in the system of controlled transporting of medicine through the skin of the person, are synthesized.



На правах рукописи

ШАХАБ АХЬЯРИ

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ**

Специальность: 2304.01 – Химия макромолекул

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Сумгайыт – 2016