

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

MAKROMOLEKULLARDA QURULUŞ MÜXTƏLİFLİKLƏRİNİN TƏDQIQI VƏ ONLARIN ƏSASINDA TƏNZİMLƏNƏN XASSƏLİ POLİMERLƏRİN YARADILMASI

İxtisas: 2304.01 – Makromolekullar kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nazimhikmət Rauf oğlu Bektəşi**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı -2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Polimer Materialları İnstitutunun "Fiziki-kimyəvi analiz" şöbəsində yerinə yetirilmişdir

Elmi məsləhətçi:

AMEA-nın müxbir-üzvü,
k.e.d., professor
Valeh Cabbar oğlu Cəfərov

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın həqiqi üzvü,
k.e.d., professor
Əjdər Əkbər oğlu Məcidov
AMEA-nın müxbir-üzvü,
k.e.d., professor
Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev
AMEA-nın müxbir-üzvü,
k.e.d., dosent
Əliəddin Dəyyan oğlu Abbasov
k.e.d., professor
Rasim Mirəli oğlu Alosmanov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının
elmi katibi

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent
Nizami Allahverdi oğlu Zeynalov

H. Bəit.

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Tələb olunan xüsusiyyətlərə malik, tənzimlənən xassəli polimerlərin sintezi və onlar əsasında materialların yaradılması müasir polimer kimyasının aktual istiqamətlərindən biridir. Bu cəhətdən polimerlərin səciyyələndirilməsində onların quruluş müxtəliflikləri haqqında əldə edilən məlumatlar çox mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Polimerlərin ən mühüm xassələrindən olan quruluş müxtəlifliklərinə polimer daxilində makromolekulların fərqli xüsusiyyətlərinə görə paylanmalar, məsələn, molekul kütlə paylanmaları, (MKP), funksional qrupların sayına və eləcə də növlərinə görə olan paylanmalar (FNP), makrozəncirin topoloji xüsusiyyətlərinə, başqa sözlə xətti, şaxəli yaxud həlqəvi quruluşlarına, yaxud da makromolekulu təşkil edən monomer manqalarının fərdi xüsusiyyətlərinə - izomer quruluşuna, optiki aktivliyinə və s. görə paylanmalar, polimer bloklarından ibarət sopolimerlərdə isə, polimer bloklarının uzunluğuna görə paylanmalar və s. daxildir¹.

Beləliklə, polimerlərin sintez üsullarının inkişafı və təkmilləşdirilməsi məqsədilə onların xassələri və quruluşlarına xas olan müxtəlifliklər arasında və bilavasitə sintez şəraiti ilə bağlılıqların müəyyən edilməsi zəruridir. Bu baxımdan quruluş müxtəlifliklərinin öyrənilməsinin aktuallığı tənzimlənən quruluşlu polimerlərin məqsədyönlü sintez üsullarının işlənilib hazırlanması ilə əlaqədardır². Göstərilən məsələnin həllində yüksək effektiv maye xromatoqrafiya (YEMX) üsulu, məhz eksklüziya və adsorbsiya maye xromatoqrafiyası (EMX, AMX) üsulları xüsusi yer tutur. Müxtəlif növ quruluş müxtəlifliklərini səciyyələndirmək üçün, həmçinin bir neçə xromatoqrafik üsulun və konkret bir növ qeyri-cinslik üçün nəzərdə tutulmuş selektiv detektorların kombinasiyasından da istifadə olunur. Belə analiz rejimi çox vaxt çoxölçülü xromatoqrafiya

¹ Kricheldorf, Hans. Polycondensation. History and new results / Hans Kricheldorf – Hamburg: Springer – 2014. – 302p.

² Ровкина, Н. М. Химия и технология полимеров. Получение полимеров методами поликонденсации и полимераналогичных превращений / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков.— Санкт_Петербург : Лань, — 2019. — 432 с.

adlandırılır. Son zamanlar kritik xromatoqrafiyadan, yeni adsorbsiyadan eksklüziyaya faza keçidi şəraitində xüsusi növ quruluş müxtəlifliklərinin, məsələn, zəncirin uc qruplarına, sopolimerlərin tərkibinə və topologiyaya görə qeyri-cinsliyin öyrənilməsində məqsədyönlü şəkildə istifadə edilir.

Polimerləşmə proseslərinin mexanizminin öyrənilməsində müxtəlif növ quruluş müxtəlifliklərinin kompleks şəkildə tədqiqi mühüm əhəmiyyət kəsb edir ki, məlum ədəbiyyatda buna kifayət qədər diqqət ayrılmamışdır.

İşdə tədqiq olunan sintez olunmuş və eləcə də mövcud bir sıra polimer məhsullarının tərkibində quruluş müxtəliflikləri üzrə paylanmaların təyini məqsədyönlü şəkildə polimeranaloji çevrilmələr həyata keçirməklə müxtəlif təyinatlı yüksək istismar xassələrinə malik polimer və polimer kompozisiya materiallarının, polimer tərkibli bioloji aktiv materialların, dərman preparatlarının və s. alınmasına imkan verir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiya işinin tədqiqat obyektləri müxtəlif növ polimerlər – oliqozometinfenollar və onların metalpolimer kompleksləri, oliqoepixlorhidrinlər, fenolformaldehid oliqomerləri, oliqoakrilatlar, episulfid oliqomerləri, oliqosulfoimidlər, furan qatranları, polietilen, α -olefinlərin oliqomerləri, müxtəlif sinif poliefirlər, polisaxaridlər və digər sinif polimerlər olmuşdur. Tədqiqatın obyektı həmin polimerlərin quruluş müxtəlifliklərinin öyrənilməsidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. YEMX üsulları vasitəsilə polimerlərdə quruluş müxtəlifliklərinin təyini və tənzimlənən xassəli polimerlərin məqsədyönlü sintez şəraitlərinin işlənib hazırlanmasından ibarət olmuşdur. Bu məqsəd aşağıdakı şəkildə gerçəkləşdirilmişdir:

- polimerləşmə və polimerlərin destruksiyası proseslərində meydana çıxan müxtəlif növ quruluş müxtəlifliklərinin analizinə imkan verən yeni effektiv xromatoqrafik sistemlərin işlənilməsi ilə əsas və yan reaksiyaların gedişinin qanunauyğunluqlarının aşkarlanması;

- kombinə edilmiş, yaxud iki detektorlu eksklüziya və adsorbsiya (normal və tərs fazalı) xromatoqrafik üsullardan ibarət

çoxölçülü YEMX-nın tətbiqi ilə izokratik və gradient (kritik xromatoqrafiya) yuyulma rejimlərində işdə tədqiq olunan bir sıra polimer (oligoomer) sistemlərində molekul daxili və molekullarası çevrilmələrin tədqiqi;

- tədqiqat obyektlərinin tərkibində müxtəlif funksional quruluşlu və MKP parametrli fraksiyaların ayırılmasının miqdarı dəyərləndirilməsi və reaksiya şəraitindən asılı olaraq onların yaranmasına nəzarət etmək.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Hava oksigeni və NaOCl-in köməyi ilə oksidləşmə polikondensləşmə şəraitində sulu-qələvi mühitdə oligoaminopiridin və Şiff əvəzli olqoazometinfenolların və onların keçid metalları ilə (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} və Pb^{2+}) yüksək istiliyə, termiki davamlılığa, maqnit həssaslığına və testmikrokulturlara qarşı antibiotik fəallığa malik tənzimlənən MKP parametrli polimer komplekslərinin alınması.

2. Təkrar istifadə oluna bilən xloralüminat tərkibli ion mayeləri, eləcə də onların Ti-saxlayan tikilmiş “İon-maye” liqandlı komplekslərinin iştirakı ilə aşağı polidisperslikli və tənzimlənən MKP-li oligoalkilnaften quruluşlu olefinlərin oligoomerlərinin alınması.

3. Tənzimlənən MKP parametrli və funksionallıqlı olqosulfoimidlərin, olqoakrilatların, furan qətranlarının, malein anhidridinin α -olefinlərlə və (met)akril turşusu ilə binar və üçlü sopolimerlərinin, eləcə də polietilenpoliamintiokarbamid makromonomerlərinin fotoelektrokimyəvi sintezi.

4. İki detektorlu eksklüziya və kritik xromatoqrafiya üsulları ilə metilbenzollarda sintez edilmiş olqoepixlorhidrinlərin quruluş müxtəlifliklərinin, norbornendikapron turşusu anhidridinin propilenqlikol və metakril turşusu ilə kondensləşmə məhsullarının müxtəlif MKP parametrli və müxtəlif növlü bifunksional oligoomerlərin əldə olunmasına imkan verən tədqiqatların nəticələri.

5. Makrozəncirində episulfid heterotsikli, nitril, amin və amid qrupları, həmçinin 4-lü amin fraqmentləri və xlor saxlayan, öncədən məlum funksionallığa və molekul kütləsinə malik polimer

komplekslərinin sintez şəraitinin müəyyənləşdirilməsinə imkan verən eksklüziya xromatoqrafik araşdırmaların nəticələri.

6. Yüksək təzyiq polietilen istehsalının aşağı molekulyar kütləli yan məhsullarının, α -aminlərin aminləşmə məhsullarının, neft naften turşuları və poliolikollar əsasında sintez edilmiş qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin, həmçinin *Ganoderma lucidum* və *Pleurotus ostreatus* növlü bazidik göbələklərin iştirakı ilə biosintez prosesində alınmış təbii polisaxarid və poliasetilenlərin çoxölçülü xromatoqrafik sistemdə (EMX, AMX) quruluş müxtəlifliklərinin öyrənilməsi üzrə aparılan tədqiqatların nəticələri.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Yüksək effektiv iki detektorlu AMX və EMX üsulları vasitəsilə çoxölçülü xromatoqrafik sistemdə bir sıra sinif polimerlərin tərkibində quruluş müxtəlifliklərinə, o cümlədən molekulyar kütləsinə, funksionallıq və topoloji xüsusiyyətlərinə, izomer quruluşuna və s. görə ilk dəfə olaraq aşağıdakılar müəyyən edilmişdir:

- EMX və kritik YEMX üsulunun tətbiqi ilə epixlorhidrinin Luis turşuları iştirakı ilə metilbenzollarla mühitə qeyri-ionogenləşməsi məhsullarında paralel olaraq MK və funksionallıq növünə görə paylanmalar qeydə alınmış və qeyri-ionogenləşmənin müxtəlif MKP parametrlərinə malik 7 növ, o cümlədən 1 həlqəvi, 6 xətti bifunksional makromolekullardan ibarət olduğu aşkar edilmişdir;

- iki detektorlu tərs-fazlı xromatoqrafik sistemin tətbiqi ilə α -olefinlərin aminləşməsi zamanı yan qeyri-ionogenləşmənin müxtəlif MKP ilə birgə izomer quruluşu üzrə də paylanmaların olduğu aşkar edilmişdir;

- spektral və xromatoqrafik tədqiqatların nəticəsində naften turşularının mürəkkəb efirləri əsasında (alkoksi törəmələr və alkilolamid) qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin xassələri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, reaksiya məhsullarının tərkibində mürəkkəb efirlərdən başqa OH və COOH sonluqlu bi- və trifunksional poliefir fraksiyaları müşahidə olunur ki, bu müxtəlif hidrofiliyyət dərəcəsinə malik tənzimlənən tərkibli deemulqatorların hazırlanmasına imkan verir.

- müxtəlif detektorların göstəricilərinin paralel təhlili yüksək təzyiq polietileninin yan məhsullarının tərkibində üç növ MKP, FTP

və topologiya üzrə quruluş müxtəlifliyi müşahidə edilmiş və beləliklə də məhsulların tərkibinin müxtəlif molekul kütləsinə malik xətti, şaxəli və eyni zamanda funksional və qeyri funksional (doymuş və doymamış) oliqoetilen makromolekullarından ibarət olduğu müəyyən edilmişdir;

- İki detektorlu EMX və AMX-nı tətbiq etməklə çoxölçülü xromatoqrafik sistemdə, həmçinin bazidial göbələklərlə mikrobioloji sintez zamanı yaranmış təbii polisaxarid və poliasetilenlərin MKP və fraksiya tərkibləri tədqiq edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti: Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, alınmış nəticələr sintez şəraitindən asılı olaraq quruluş müxtəlifliklərini öyrənməklə bir sıra polimerlərin, eləcə də onlar əsasında olan materialların tərkib və xassələrinin tənzimlənməsinə imkan yaradır. Beləliklə, müxtəlif reaksiya şəraitlərində quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqinin nəticələri fərqli quruluş parametrlərinə malik tənzimlənən tərkibli oliqoaminopiridinlərin, oliqoazometinfenol tərkibli metal-polimer komplekslərinin, aşağı molekullu poliakrilatların, α -olefinlərin oliqomerlərinin, sintetik və neft-naften turşuları əsasında poliefirlərin və eləcə də oliqoepixlorhidrinlərin, oliqosulfoimidlərin, kükürd tərkibli xətti poliaminlərin, heksaxlorbornendikarbon turşusu əsasında halogenli doymamış poliefirlərin və azot tərkibli üzvi birləşmələrlə modifikasiya edilmiş fenolformaldehid oliqomerlərinin və onların yüksək temperaturda soya yağları ilə reaksiyası məhsullarının alınmasında və s. istifadə oluna bilərlər.

Digər mühüm praktiki əhəmiyyətə malik nəticələrdən yüksək təzyiq polietileni istehsalının yan məhsullarının və eləcə də təkrar emal polietileninin quruluş müxtəlifliklərinin öyrənilməsindən alınan nəticələri göstərmək olar.

Mikromisətlərlə (bazidiomisət və s.) mikrobioloji degradasiya prosesində təbii polimerlərin və fərdi üzvi birləşmələrin yaranma prosesinin işdə tətqdim olunan xromatoqrafik tədqiqat üsulu texnoloji cəhətdən asan və iqtisadi ucuz başa gələn fərdi üzvi birləşmələrin sintezinə imkan yaradır.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatların nəticələri həm praktiki, həm də nəzəri cəhətdən mühüm əhəmiyyətə malik olmaqla müxtəlif

polikondensasiya proseslərinin, üzvi oksidlərin kation- və aşağı molekullu α -olefinlərin radikal polimerləşməsi, naften turşuları əsasında qeyri-ionogen səthi aktiv maddələrin alınmasında, polietilen istehsalında yan reaksiyaların gedişi, polimer materiallarının istismarında köhnəlmə və eləcə də təbii polimerlərin mikrobioloji sintezi və bir çox başqa proseslərin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsində istifadə oluna bilər.

Aprobasiya və tətbiqi. Dissertasiya materialları aşağıda göstərilən Respublika və Beynəlxalq elmi konfranslarda müzakirə edilmişdir: XIII, XVI, XXIII, XXIV, XXV, XXXIV National Chemistry Congress (Samsun-1999, Konya-2002, Sivas-2009, Zonguldak-2010, Erzurum-2011, Yalova-2022), 9 National chromatography congress (Trabzon, 2009), V и IX Бакинская международная нефтехимическая конференция (Баку, 2002, 2016, 2019), International Workshop/Conference, Liquid Chromatographic Procedures for Separation of Macromolecules (Bratislava, 2001), Республиканская научная конференция посвященной 95- и 110-летию академика М.Ф. Нагиева (Баку, 2003 и 2018), 21 National Biology Congresses with international participation (Bishkek, 2012), IX международная научно-практическая конференция «Новейшие научные достижения» (София, 2013), V Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi kongresi (Tokat, 2014), V и VII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2015, Черноголовка, 2017), AMEA Polimer Materialları İnstitutunun 50 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans, (Sumqayıt 2016), Международная научно-техническая конференция посвященная 100-летию академика Б.Г.Зейналова (Баку, 2017), Международная конференция «Современные проблемы науки и образования» (Москва, 2020), IX международная конференция по физикохимии растительных полимеров (Архангельск, 2021), Олигомеры-2022, XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров посвященная 110-летию со дня рождения А.А.Берлина Суздаль, 19–24 сентября 2022, akademik V.S.Əliyevin 90 illiyinə həsr olunmuş “Neft kimyası, polifunksional monomerlər, oliqomerlər və polimerlərin sintezi” Respublika konfransı, Bakı, 2023.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı: Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Polimer Materialları İnstitutunun “Fiziki-kimyəvi analiz” şöbəsində yerinə yetirilmişdir

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi mündəricat, ixtisarların siyahısı, giriş, 5 fəsil, nəticələr və 282 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İşin mətni 70 şəkil və 48 cədvəl əhatə etməklə 285 səhifə təşkil edir. İşdə olan işarələrin ümumi sayı (ədəbiyyat siyahısını, cədvəl və şəkilləri nəzərə almadan) 308956 işarədən, o cümlədən giriş 12593, birinci fəsil 34313, ikinci fəsil 10052, üçüncü fəsil 137553, dördüncü fəsil 55415, beşinci fəsil 51523, nəticələr isə 6672 işarədən ibarətdir.

Tədqiqatın dərc olunma dərəcəsi. Dissertasiya işinin mövzusuna aid 60 elmi əsər, o cümlədən 36 məqalə, 24 tezis hazırlanmışdır.

Müəllifin şəxsi töhfəsi. Dissertasiya işi sərbəst elmi-tədqiqat işi olub, müəllifin göstərilən sahədə yüksək peşəkarlıq qabiliyyətini təsdiq edir. Tədqiqatçı sərbəst olaraq dissertasiya işinin məqsəd və vəzifələrini müəyyənləşdirmiş, mövzu üzrə qarşıya qoyulmuş tapşırıqların yerinə yetirilməsində uyğun xromatoqrafik üsulları məharətlə seçmişdir. Dissertasiyanın bütün bölmələri üzrə təcrübələr bilavasitə onun iştirakı ilə gerçəkləşdirilmiş və tədqiqatın nəticələri təhlil edilərək ümumiləşdirilmiş, müvafiq nəticələr çıxarılmışdır.

Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti müəyyənləşdirilmiş və qoyulmuş məqsədin həyata keçirilməsinin metodologiyası aydınlaşdırılmışdır.

Birinci fəsildə polimerlərin quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqinə dair mövcud ədəbiyyat mənbələri xronoloji şəkildə araşdırılmış və təhlil edilmişdir.

İkinci fəsildə işin yerinə yetirilməsində istifadə olunan maye xromatoqrafik üsulların mahiyyəti açıqlanmış və analizlərin təcrübi cəhətdən aparılması üçün konkret şəraitlər təqdim olunmuşdur. Bundan başqa istifadə olunan digər fiziki-kimyəvi üsulların qısa təsviri verilmiş və aparılan tədqiqatlarda istifadə edilmiş cihazlar göstərilmişdir.

Üçüncü fəsil eksklüziya xromatoqrafiya üsulu ilə mono detektorlu xromatoqrafik sistemdə bir sıra polimerlərin sintezi prosesində molekul-kütlə paylanmaları tədqiq edilmişdir.

Dördüncü fəsildə iki detektorlu maye xromatoqrafiya üsulu ilə polimerlərin quruluş müxtəlifliklərinin öyrənilməsi üzrə aparılan tədqiqat işlərinin nəticələri təqdim edilib.

Beşinci fəsil çoxölçülü xromatoqrafik sistemdə polimerlərin müxtəlif növ quruluş müxtəlifliklərinin kompleks tədqiqinə həsr olunmuşdur. Sonda dissertasiya işində əldə olunmuş əsas nəticələr təqdim olunmuş və istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı göstərilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. Mono detektor sistemində EMX üsulu ilə polimerlərin MK üzrə müxtəlifliklərinin tədqiqi

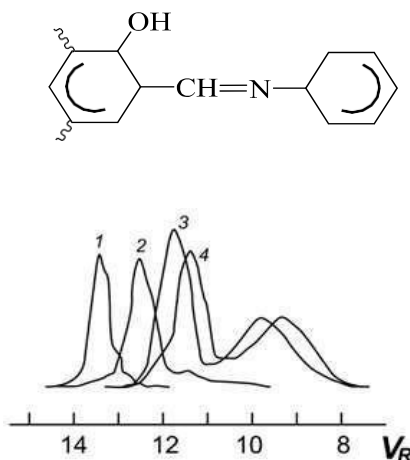
Eksklüziya, yaxud gel-nüfuzedici xromatoqrafiya refraktometrik detektordan istifadə etməklə polimerlərin MK və MKP-lərinin tədqiqində işlədilən ənənəvi üsuldur. Bu detektorla polimerlərin yalnız molekul kütləsi üzrə paylanmaları haqqında məlumat almaq olar. Aşağıda müxtəlif üsullarla sintez edilmiş polimer məhsullarının molekul kütləsinin tədqiqi üzrə aparılan bəzi tədqiqatların nəticələri təqdim edilmişdir.

1.1 Oliqofenilazometinfenolun və onun əsasında metalpolimer komplekslərinin MKP və quruluşlarının tədqiqi

Fenilazometinfenolun (FAMF) oliqomerləşmə məhsullarının MKP-sinin tədqiqi göstərmişdir ki (şəkil 1), oliqofenilazometinfenol (OFAMF-1) di- və trimer qarışığından, digər fraksiyalar isə M_n və M_w -si uyğun olaraq 800, 920 və 2070, 2200 olan oliqomerlərdən ibarətdir. Bu oliqomerlərin polidisperslik dərəcələri yüksək olub yaxın intervalda dəyişir ($M_w/M_n = 2,35-2,4$). OFAMF-1-dən fərqli olaraq OFAMF-2 və OFAMF-3 MKP parametrlərinə görə kəskin fərqlənən aşağı və yüksəkmolekullu iki fraksiyadan təşkil olunmuşdur.

Prosesin gedişində FAMF-ın çevrilmə dinamikası EMX üsulu ilə UF-spektrofotometrik detektorla uyğun piklərin sahələrini

ölçməklə həyata keçirilmişdir. FAMF manqalarından ibarət OFAMF-in quruluşu aşağıdakı kimidir:



Şəkil 1. OFAMF-in və onun əsasında metal komplekslərinin MKP-sinin eksklüziv-xromatoqrafik ayrılırları.

MKP əyrisindəki maksimumu $V_R=13.5$ -də olan birinci pik miqdarca üstün (65-85%) M_w və M_n -ni 890 и 730 təşkil edən oliqomer fraksiyasına uyğundur. Şəkil 1-dən göründüyü kimi OFAMF-2 və OFAMF-3 (3 və 4 ayrılırları) qiymətləri nisbətən yüksək MK sahəsində müşahidə olunurlar ($M_n = 6140, 6300$ və $M_w = 6300$ və 7100).

Sintez edilmiş oliqomerlər otaq temperaturunda Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} və Ni^{2+} kimi metalların asetatları ilə metanoldioksan qarışığında qarşılıqlı təsirdə olduqda metal-polimer kompleksləri (MPK) meydana gəlir. Bu zaman reaksiya məhlulları qırmızı-qəhvəyi (Co^{2+}), sarı-qəhvəyi (Ni^{2+} və Zn^{2+}) və tünd yaşıl (Cu^{2+}) rəng alırlar və 15-20 dəqiqədən sonra çöküntü yaranır. Reaksiya qarışığını qaynatdıqda miqdarı çıxımla MPK-lar yaranır. Reaksiya qarışığından ayıraraq, qurutduqdan sonra bu komplekslər boz və tünd qəhvəyi rəng alırlar. Bu komplekslər dimetilformamiddə qismən həll olur, qatı sulfat turşusu və qələvilərin sulu məhlullarında parçalanaraq həll olan vəziyyətə keçirlər. Differensial-termiki analiz vasitəsilə oliqomerlərin termostabillik xassələrinin öyrənilməsi

nəticəsində OFAMF-1 və OFAMF-2-nin MPK-larının 250°C–yə qədər ərimədikləri müəyyən edilmişdir. MPK külünün qravimetrik analizi OFAMF-2-nin MPK-larının tərkibinin Zn^{2+} - 9,70 % (14.36%), Cu^{2+} - 12.23 % (14.01%), Co^{2+} - 11.75% (13.11), Ni^{2+} - 11.02% (13.08) ibarət olduğu məlum olmuşdur. OFAMF-3 sulu məhlulda Cu^{2+} -asetatla aktiv reaksiyaya girərək tam çökür və qəhvəyi rəng yaşıla çevrilir.

FAMF-ın oliqomer məhsullarının EMX analizinin nəticələri kompleksə keçid zamanı onların MKP parametrlərinin dəyişmə dinamikası prosesin mürəkkəb mexanizmə malik olduğunu göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, MPK-ların formalaşması makromolekulların MK-larının daha qısa zəncirlərin qopması hesabına aşağı düşməsi və paralel olaraq molekullarası rabitə körpülərinin yaranması hesabına yüksəlməsiylə nəticələnir [1,2,3,4,8,20,38, 46,47,52].

1.2 İon mayeləri tənzimlənən MKP parametrlili oliqomerlərin alınmasında katalizatorlar kimi

Son zamanlar sintetik poliolefin yağlarının (SPOY) tətbiqi geniş yayılmışdır. Hal-hazırda onların dünya üzrə istehsalı ildə 400 min tondan artıqdır. Xüsusilə termooksidləşdirici stabilliyə qarşı artan tələbatla əlaqədar olaraq bu yağların tərkibinin qismən doymamış qalmasına xüsusi diqqət yetirilir. SPOY-ların göstərilən xassələri onların molekul-kütlə paylanmalarından çox asılıdır. Belə ki, dar MKP-yə malik olması bu yağların istismar xassələrinə müsbət təsir edir. Təqdim edilən işdə EMX və kütlə spekpektrometriyanın tətbiqi ilə $\text{C}_8\text{--C}_{12}$ α -olefinlərin xloralüminat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ (İMKs-1) və onların Ti-fenolyat kompleksləri əsasında (İMKs-2) yeni effektiv ion mayesi katalitik sistemində alınmış oliqonaftən yağlarının fraksiya tərkibi, MKP xassələrinin dəyişmə dinamikası və quruluşu öyrənilmişdir. Aşağıda təkrar istifadə oluna bilən tikilmiş “ion-maye” liqandlarına malik bu katalitik sistemlərdə göstərilən olefinlərin oliqomerləşmə məhsullarının EMX üsulu ilə MKP xassələrinin tədqiqi üzrə əldə olunmuş nəticələr təqdim edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, sintez şəraitindən asılı olaraq oliqomerləşmə prosesində bir katalitik sistemdən digərinə keçid

zamanı makrozəncirin uzanması baş verir. Tədqiqatda tənzimlənən MKP parametrlərinə malik müxtəlif MK-lı oliqomerlərin alınma şəraiti müəyyən edilmişdir.

Belə ki, reaksiya məhsullarının tərkibində aşağı molekullu tetramer və pentamer fraksiyası (AF) ($V_R = 12$), eləcə də MK-sı 3000-6890 (M_w) və 2500-5300 (M_n) intervalında dəyişən ($V_R = 8-12$) yüksək molekullu fraksiya (YF) qeyd edilmişdir. Bütün hallarda oliqomerlərin yaranması zamanı İMKS-1-dən İMKS-2-yə keçid molekul kütləsinin artması ilə müşahidə olunur. Məsələn yağ fraksiyasının tərkibində 350°C-dən yuxarıda qovulmaqla əldə edilən oliqookten fraksiyası üçün (OF-2) İMKS-2-yə keçid zamanı M_w və M_n -in qiymətləri uyğun olaraq 3000-dən 3900-ə və 2500-dən 3700-ə dək yüksəlir (cədvəl 1, 1 və 2 nümunələri). Bu zaman AF-in miqdarının 25%-dən 15 %-ə enməsilə uyğun piklərin də intensivliklərinin azalması müşahidə edilir (şəkil 2, 1 və 2 ayrıləri). α -Desen və α -dodesenin polimerləşməsi halında da analoji qanunauyğunluq təkrar qeydə alınmış və İMKS-2-yə keçid reaksiya məhsullarının tərkibində AF-in miqdarının azalması və uyğun piklərin intensivliklərinin aşağı düşməsi ilə müşahidə edilmişdir

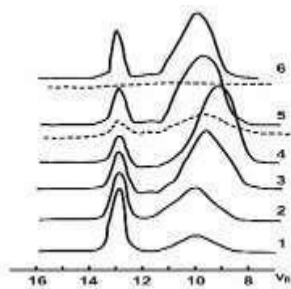
Cədvəl 1.

İMKS-1 və İMKS-2 iştirakı ilə sintez edilmiş (C_8-C_{12}), α -olefinlərin MKP xassələri. ($V_R = C_1-C_2 \lg M$, $C_1=24.4$, $C_2=4$)

Say	Ol.	Kat.	AF, %	MKP			V_R max	M_p
				M_w	M_n	M_w/M_n		
1	$\alpha-C_8$	İMKS-1	25	3000	2500	11.2	10.68	2720
2		İMKS-2	15	3900	3700	1.05	10.00	3800
3	$\alpha-C_{10}$	İMKS-1	20	4450	3740	1.19	9.96	4100
4		İMKS-2	15	5180	4540	1.14	9.60	4860
5	$\alpha-C_{12}$	İMKS-1	20	4820	4310	1.12	9.76	4580
6		İMKS-2	10	6890	5300	1.30	9.28	6100

Qeyd– 1 və 2 pentamer, 3–6 tetramerlər. M_p – maksimuma uyğun MK.

Alınmış karbohidrogenlər oliqoalkilnaften karbohidrogenləri, uyğun quruluşlu sintetik yağlar isə oliqoalkilnaften yağları adlandırılmışdır. Bu birləşmələrin tərkibində naften həlqəsinin olması və ikiqat rabitələrin olmaması, yaxud çox cüzi olması hidridləşmə prosesi aparmadan onların tətbiqinə imkan yaradır.



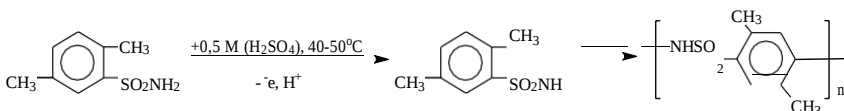
Şəkil 2. İMKS-1 və İMKS-2 iştirakı ilə sintez edilmiş α -oktenin (1 və 2 ayrıləri), α -desenin (3 və 4 ayrıləri) və α -dodesenin (5 və 6 ayrıləri) oliqomerləşmə məhsullarının MKP ayrıləri.

Əldə edilmiş nəticələr oliqonaftən quruluşlu ikiqat rabitələrsiz və dar MKP ilə xarakterizə olunan məhsulların alınmasına imkan yaradır. Eyni zamanda katalitik sistemin mol nisbətlərinin dəyişdirilməsi yolu ilə oliqomer məhsullarını molekul kütləsinə görə tənzimlənməsi imkanlarının mümkünlüyü müəyyən edilmişdir. [1,2,3,4,8,20,38, 46,47,52].

1.3 p-Ksilolsulfoamidlərin oliqomerləri

Kükürd tərkibli poliimidlər, poliefirimidlər və poliamidoimidlər turş mühitdə poladın korroziyasına qarşı inhibitorlar kimi, həmçinin ED-20 epoksid qatranının bərkidicisi kimi, istifadə olunurlar. Onlar yüksək termiki davamlılığa və yüksək həlledicilik qabiliyyətinə malikdirlər.

Bu bölmədə elektroliz yolu ilə p-ksilolsulfamidin oliqomerlərinin alınması prosesinin tədqiqinin nəticələri təqdim olunmuşdur. Reaksiya 40-50°C temperaturda sulfat turşusunun sulu məhlulunda aparılmışdır. p-Ksilolsulfanilamidin elektrokimyəvi oksidləşmə polikondensləşmə (OP) reaksiyasının sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Yaranmış oliqomerin tərkibi və quruluşu İQ spektroskopiyası ilə müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, 1320-1350 və 1140-1180

sm⁻¹ sahələrində müşahidə edilən intensiv udma zolaqları SO₂N əlaqəsinin valentlik titrəyişlərinə uyğun gəlir.

p-Ksilolsulfamidin elektrokimyəvi oksidləşmə polikondensləşmə (OP) prosesinə buraxılan elektrik cərəyanının miqdarının (Q) təsiri öyrənilmişdir. Buraxılan cərəyanın miqdarından (Q) asılı olaraq müəyyən edilmişdir ki, elektrik miqdarının 8-dən 14 A·saata qədər artması ilə sintez edilmiş p-ksilolsulfamid oliqomerlərinin çıxımı 52-dən 75% -ə qədər artır.

Cərəyan sıxlığının yaranan oliqomerlərin çıxımına təsirini öyrənərkən ən yüksək çıxımın (75%) 0,1 A/sm² cərəyan sıxlığında müşahidə olunduğu məlum olmuşdur. Cərəyan sıxlığının sonrakı artımı oliqomerlərin çıxımını azaldır ki, bu elektrolitin həddindən artıq isinməsi ilə əlaqədardır və çox güman ki, yan reaksiyaların meydana gəlməsinə səbəb olur. Sintez edilmiş məhsulların molekulyar kütləsi və molekulyar kütlə paylanmaları (MKP) yüksək effektiv maye xromatoqrafiyası üsulu ilə eksklüziya rejimində tədqiq edilmişdir.

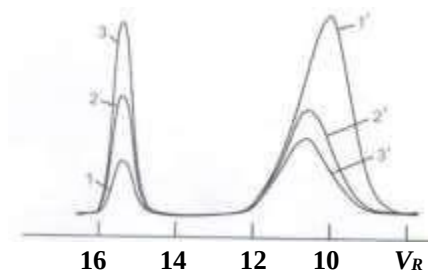
Cədvəl 2

Buraxılan elektrik cərəyanının miqdarının (Q) elektrokimyəvi həyəcənlanma yolu ilə p-ksilolsulfamidin radikal OP-sindən alınan oliqomerlərin MKP-sinə təsiri

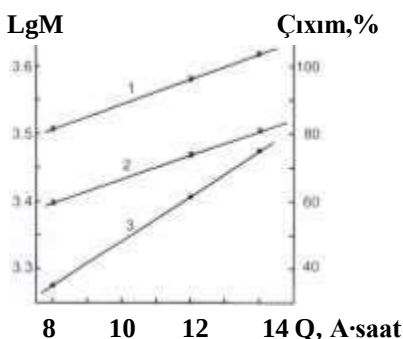
Nümunə	Q, A·saat	Çevrilmə, %	MKP			Çıxım, %
			M_w	M_n	M_w/M_n	
1	8	65	3200	2450	1.3	35
2	12	45	3800	2900	1.31	55
3	14	25	4200	3150	1.33	75

Cədvəl 2-də təqdim olunan p-ksilolsulfamidin radikal OP reaksiyası məhsullarının eksklüziya-xromatoqrafik tədqiqatlarının nəticələrindən aydın olur ki, ilkin monomerin çevrilməsi buraxılan cərəyanın miqdarından asılıdır. Belə ki, oliqomerin ən az çıxımı Q=8 A·saat qiymətində qeydə alınıb. Bu halda, reaksiya qarışıqında reaksiyaya girməyən monomerin miqdarının 65%, əmələ gələn oliqomerin miqdarının isə 35% (nümunə 1) olduğu müəyyən edilmişdir. Buraxılan cərəyanın miqdarının 14 A·saata dək artması çıxımın 75%-ə qədər yüksəlməsinə səbəb olur (nümunə 3). Gözlənilməli kimi, yaranan oliqomerlərin M_w və M_n -lərinin qiymətlərinin uyğun olaraq 3200, 4200 və 2450, 3150 arasında artması meyli müşahidə olunur.

Alınan nəticələrdən və sintez olunan oliqomerlərin MKP ayrılərindən onların bimodal səciyyəliyi aydın görünür (şəkil 3). Onlardan birincisi monomerin reaksiyaya girməmiş hissəsinə (əyriləri 1-3), ikincisi isə yaranan oliqomərə (əyriləri 1'-3') uyğundur. Bu halda, mühitdən buraxılan Q artdıqca ayrılərin modallıqları arasındakı nisbət onların cədvəldə göstərilən qiymətlərinə uyğun olaraq dəyişir. Bu zaman oliqomerlərin MKP ayrılərinin yüksək molekul kütləli sahəyə doğru sinxron sürüşməsi müşahidə olunur.



Şəkil 3. Elektrokimyəvi üsulla həyəcanlanan p-ksilensulfamidin radikal OP məhsullarının MKP-sinin Q miqdarından asılılıq ayrıləri. 1 (1'), 2 (2') və 3 (3') ayrıləri - müvafiq olaraq Q = 8, 12 və 14 A·saat.



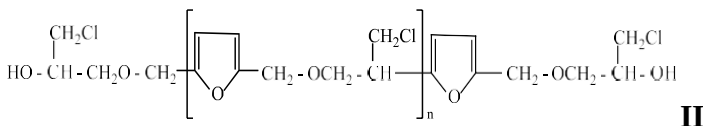
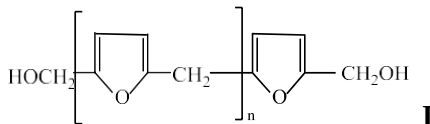
Şəkil 4. Q-nün miqdarından asılı olaraq elektrokimyəvi üsulla həyəcanlanan p-ksilolsulfamidin radikal OP məhsullarının M_w (əyri 1), M_n (əyri 2) və çıxımlarının (əyri 3) dəyişmə dinamikası.

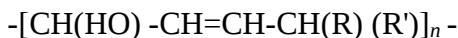
Əyrilərin xətti xarakteri və p-ksilolsulfamidin elektrokimyəvi oliqomerləşməsi şəraitində M_w və M_n -də dəyişikliklərin sinxronluğu,

artıq göstərilirdiyi kimi, makromolekulların əmələ gəlməsi zamanı zəncirin uzanmamasının nizami qaydada baş verdiyini göstərir. Bu amillər tədqiq olunan prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsində, həmçinin tənzimlənən molekul kütləli oliqomerlərin sintezində mühüm əhəmiyyətə malikdirlər [28,31,33,36].

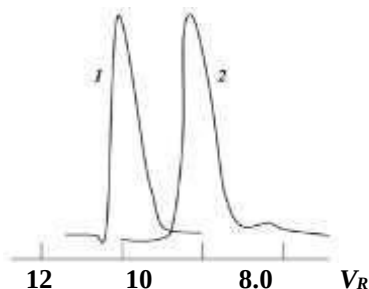
1.4 Elektro(foto) kimyəvi üsulla sintez edilmiş furan qatranlarının molekul-kütlə paylanmaları

Elektro- və fotoelektrokimyəvi həyəcanlandırma üsulu ilə furfuril spirti və onun propilenxlorhidrin efiri əsasında furan qatranlarının sintezi həyata keçirilmişdir. Bu üsulların kimyəvi üsullardan bir sıra üstünlükləri var. Birincisi, reaksiya məhsulları yaxşı elektrik keçiriciliyinə malik və birbaşa elektrod üzərində lokallaşmış örtüklərdən ibarətdir. Üsulun digər üstünlüyü isə prosesin yüksək stexiometrik xarakteridir ki, bu da öz növbəsində polimerin alınması zamanı onun molekul kütlə paylanmasının tənzimlənməsinə imkan verir. Eksklüziya - xromatoqrafik tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, göstərilən birləşmələrin bu üsullarla polimerləşməsi iki istiqamətdə gedir. Birinci halda, yəni elektrokimyəvi üsulla polimerləşmə fərdi tetramer və pentamerdən ibarət aşağı molekul kütləli furan qatranının əmələ gəlməsi (**I** u **II**) (şəkil 5), ikinci halda isə, yəni fotoelektrokimyəvi həyəcanlandırma zamanı reaksiya furan həlqəsinin açılması nəticəsində yaranan dienlərin polimerləşməsi mexanizmi üzrə, elementar zvenosunda bir ikiqat rabitə saxlayan xətti oliqodienlərin yaranması ilə gedir (**III** u **IV**) (şəkil 6):

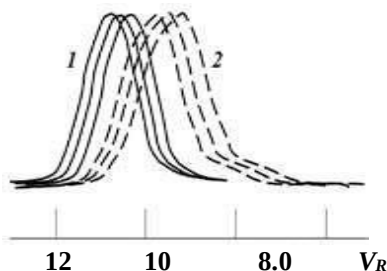




burada, R və R' $\rightarrow$ CH_2OH (III) və $-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ fraqmentləridir (IV).



Şəkil 5. Furfuril spirti (1 ayrısı) və onun propilenxlorhidrin efirinin (2 ayrısı) elektrokimyəvi üsulla polimerləşməsi ilə sintez edilmiş furan qatranının MKP-sinin eksklüziya ayrılırları.



Şəkil 6. Furfuril spirti (1 ayrılari, bütöv xəttlər) və onun propilenxlorhidrin efirinin (2 ayrılari, qırıq xəttlər) fotoelektrokimyəvi üsulla polimerləşməsi ilə sintez edilmiş furan qatranının MKP-sinin eksklüziya ayrılari.

Göstərilmişdir ki, işıqlanma dərəcəsinin $20 \cdot 10^3$ -dan $30 \cdot 10^3$ Lk-ə dək artması, furfuril spirtinin fotoelektrokimyəvi həyəcanlandırılması molekul kütlələri 3220-4175 (M_w) və 2300-2960 (M_n) arasında artan oliqomerlərin, propilenxlorhidrin efirinin həmin şəraitdə həyəcanlandırılması isə, molekul kütlələri 7345-9430 (M_w) və 4680-6110 (M_n) arasında artan oliqomerlərin əmələ gəlməsi ilə müşaiyət olunur. Həmçinin, ilkin monomerlərin polimerləşməsi məhsullarının çıxımı da 45%-dən 70%-dək artır. Monomerlərin elektro- və fotoelektrokimyəvi həyəcanlandırılması eyni şəraitdə aparılmışdır. Yalnız ikinci halda müxtəlif güclü 150, 300 və 500 Vt közərmə lampalarından istifadə olunmuşdur. Elektrolizorda anod və katod

olaraq qrafitdən, fon elektroliti kimi isə sulfat turşusunun sulu məhlulundan (0.5 M H_2SO_4) istifadə olunmuşdur. Dimetilformamiddə həll edilmiş nümunə elektrolizorda yerləşdirilərək, görünən işıqda şüalandırılmışdır. Həyəcanlandırma 0.1-0.15 A/sm² cərəyan sıxlığında, 40–50°C temperaturda aparılmışdır. Reaksiya müddəti 8 saatdan 10 saata qədər olmuşdur [5,19,22].

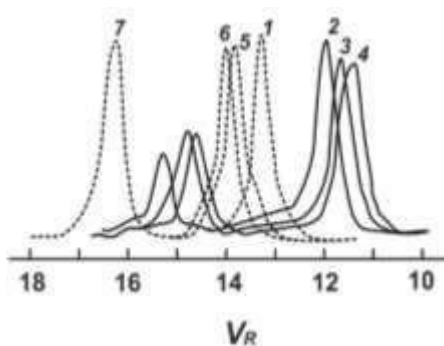
2. İki detektorlu xromatoqrafik sistemdə EMX üsulu ilə polimerlərin quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqi

2.1. Oliqoepixlorhidrinlərin molekül-kütlə və funksionallıq növü üzrə paylanmaları

İki detektorlu EMX üsulu ilə toluol mühitində BF_3OEt_2 təsiri ilə sintez edilmiş oliqoepixlorhidrinlərin MKP və FNP-sinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, alınan oliqomerlərin tərkibi əsasən iki növ bifunksional makromolekullardan ibarətdir. Birinci zəncirin həlledici, yaxud toluol molekuluna ötürülməsi ilə alınan (alkilləşmə) uclarında epoksid və aromatik qrupları yerləşən bifunksional makromolekullardan; ikinci ucları epoksid qrupu və ikiqat rabitələrdən ibarət makromolekullardan təşkil olunmuşdur. Hər iki ayırma rejimində MK-ya görə ayrılma funksionallıq növü üzrə ayrılmanın üzərinə düşdüyündən eksklüziya və adsorbsiya üsulları ilə FNP-nin miqdarı qiymətləndirilməsi mümkün deyil. Lakin MKP və FNP-nin paralel olaraq eksklüziya və kritik xromatoqrafiya üsulları vasitəsilə analizi oliqomerlərin funksional tərkiblərinin müəyyən edilməsinə imkan yaradır. Belə ki, müxtəlif Lüis turşularında və həlledicilərdə kation polimerləşməsi vasitəsilə alınmış oliqoepixlorhidrinin MKP və FNP-si öyrənilmişdir. Tədqiqat obyekti kimi müxtəlif oliqoepixlorhidrin nümunələrindən istifadə olunmuşdur (cədvəl 3.).

Müəyyən edilmişdir ki, epixlorhidrinin toluolla 333 K-də BF_3OEt_2 iştirakı ilə qarşılıqlı təsiri (şəkil 7, nümunə 1) tam olaraq alkilləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi istiqamətində gedir, daha doğrusu bu şəraitdə üstünlük zəncirin həlledici molekuluna ötürülməsi ilə I növ makromolekulların yaranmasına aiddir (cədvəl. 4). Ancaq ayrı-ayrı qruplara görə orta ədədi funksionallığın (f_n)

qiymətlərinə əsaslanaraq (cədvəl 2, nümunə 1) oliqomerin tərkibində I növdən başqa, iki növ başqa makromolekulların da olduğu görünür. f_n -in qiymətinin vahiddən yuxarı olması (1.33) oliqomerin tərkibində ucları epoksid qrupu ilə qapanmış xətti bifunksional makromolekulların (diepoksid) olmasına dəlalət edir (cədvəl 4, VI növ). Nümunədə ikiqat rabitələrin olması ($f_n = 0.33$) isə, C=C sonluqlu OEXH xətti makromolekullarının (IV və V növ) yaranmasını göstərir. Başqa sözlə eksklüziya xromatoqramlarının unimodal xarakterinə baxmayaraq, həmin nümunənin tərkibində aşağısı üç növ bifunksional makromolekul vardır.



Şəkil 7. Eksklüziya rejimində alınmış OEXH nümunələrinin MKP ayrılırları. Adsorbent «Separon SGX», $D = 100 \text{ \AA}$, elüent DMFA, 0.2 ml/dəq , nümunənin həcmi 1-4 mkl, $T=295\text{K}$.

Katalizatorların təbiətinin həmin şəraitdə oliqomerlərin MKP və FNP-sinə təsirinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, (cədvəl 3) BF_3OEt_2 -dən AlCl_3 (nümunə 2), SnCl_4 (nümunə 3) və ZnCl_2 -ə (nümunə 4) keçidi zamanı onların molekulyar parametrləri xeyli dəyişir. BF_3OEt_2 -in iştirakı ilə alınmış OEXH-in eksklüziya xromatoqramlarından fərqli olaraq digər katalizatorların iştirakı ilə alınmış oliqomerlərin uyğun xromatoqramları bimodal xarakterlidirlər (şəkil. 5, 2-4 nümunələri). $V_R = 14.5\text{-}15.5$ qiymətində qeyd olunan piklər OEXH-in aromatik qruplar saxlamayan aşağı MK-lı fraksiyalarına uyğun gəlir. Bu fraksiyaların MK-sı aşağı temperaturda toluol mühitində sintez edilmiş oliqomerlərin

tərkibindəki fraksiyalardan və epixlorhidrinin kation polimerləşməsi şəraitində alınmış oliqomerinin tərkibindəki fraksiyalardan xeyli yüksəkdir (cədvəl 2 və şəkil 5, nümunə 7). Əgər son iki halda tetramer yaranırsa, 2-4 nümunələri halında MK-ları hekşa-, hepta- və oktamerlər uyğun gələn fraksiyalar yaranır (32, 42 və 45%) (şəkil 5). 2-4 nümunələrinin yüksək molekullu sahədə qeydə alınmış pikləri ($V_R = 11-13$) göstərir ki (cədvəl 2), bu nümunələrin tərkibində 52-68%-ə dək aromatik fraqmentlər saxlayan makromolekullardan ibarət fraksiyalar vardır. 1-4 sayılı xromatoqramların yüksək molekullu sahəyə doğru sürüşmələri (şəkil 5) MK-nın 1780-3350 (M_w) və 1400-2200 (M_n) civarında dəyişməsinə uyğun gəlir (cədvəl 3). Bu halda tədqiqat obyektini olan nümunələrdə katalizatorların fəallığının azalması ilə polidispersliyin bir qədər (1.27 -1.50) artmasına meyl hiss olunur. Cədvəldən göründüyü kimi, p-ksilol və mezitilenə keçid oliqomerlərin MK-sının və polidisperslik dərəcəsinin qiymətlərinin aşağı düşməsi ilə müşayiət olunur (cədvəl 3 və şəkil 5, 1, 5 və 6 nüm.) Nümunələrin tərkibində aromatik qruplar üzrə f_n -in yüksəlişi və ikiqat rabitələrin olmaması zəncirin aromatik həlledici molekuluna ötürülməsi ilə I növ makromolekulların yaranması reaksiyasının üstünlüyünü göstərir (95, 96%). Beləliklə eksklüziya rejimində OEXH-nin MKP və f_n -in müxtəlif qruplar üzrə qiymətləri tədqiq olunan nümunələrin tərkibində üç növ funksional makromolekulların olduğunu deməyə imkan verir (I, III və V).

FNP-nin analizi üçün nisbətən effektiv üsul olan kritik maye xromatoqrafiyası cəlb edilmişdir. Bu rejimdə ayırma eksklüziya və adsorbsiya rejimləri sərhəddində baş verir. Həmin rejimdə makromolekulların bölünməsi MK-ya görə yox, digər quruluş müxtəlifliklərinə görə (FNP və s.) baş verir. 6-cı şəkildə OEXH-nin kritik rejimdə ayırılmış xarakterik xromatoqramları təqdim olunmuşdur.

Göründüyü kimi EMX üsulu ilə alınmış mono- və bimodal ayrıldan fərqli olaraq bu halda ayrılaraq müxtəlif növ funksionallığa malik bir neçə piklə xarakterizə olunmuşlar. Eksklüziya rejimində alınmış nəticələrə söykənərək (bax əvvəl) 1 sayılı nümunənin xromatoqramındakı V_R -in 21, 22 və 24 qiymətlərində qeyd olunan

piklərin (1 əyrisi) V, III və I makromolekullarına uyğunluğunu görmək olar (cədvəl 4) (ardıcıl olaraq 4.15, 4.35 и 82.7%).

Əsas pikdən sağ tərəfdə qeydə alınan zəif siqnallar, görünür ki, qələvi ilə dehidroxlorlaşma reaksiyası zamanı epoksid formasına keçməmiş xlorhidrin uclu makromolekullara uyğun gəlir. Onların ayırd edilməsində epoksid qrupları qismən xlorhidrinlə əvəz olunmuş nümunələrdən istifadə olunmuşdur.

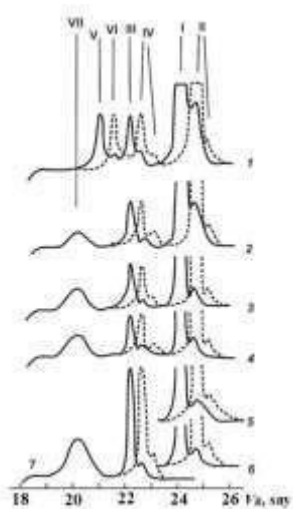
Cədvəl 3.

Eksklüziya ayırma rejimində təyin edilmiş OEXH nümunələrinin MK xarakteristikası və orta ədədi funksionallığı (f_n).

Sıra sayı	MKP			Funksional qruplar*, kütlə,%			f_n		
	M_w	M_n	M_w/M_n	E	A	İ	E	A	İ
1	1780	1400	1.27	4.1	3.25	0.60	1.33	0.50	0.31
2	590	550	1.07	1.37	2.50	1.00	0.81	0.51	0.69
	3000	2600	1.15						
	2570	1870	1.37						
3	680	650	1.04	1.42	1.82	0.95	0.74	0.45	0.79
	3400	2900	1.17						
	3115	2100	1.49						
4	780	730	1.06	1.30	1.68	0.90	0.70	0.43	0.77
	3500	3000	1.16						
	3350	2200	1.52						
5	1400	1200	1.16	3.23	8.20	-	0.94	0.93	-
6	1070	970	1.08	3.95	12.5		0.89	1.02	-
7	460	360	1.27	3.40	-	2.65	0.28	-	0.65

***E, A və İ – epoksid, aromatik qrupları, ikiqat rabitələr.**

Bu zaman xromatoqramlarda piklərin 0.5 say V_R –in böyük qiymətlərinə doğru sürüşmə baş verir (qırıq xətlər). Başqa sözlə makromolekulların epoksid formasına uyğun gələn piklərin əvəzinə (V, III и I), VI (1.7%), IV (1.56%) və II (5.52) makromolekullarına uyğun olan siqnallar müşahidə edilir. Gözlənilmədiyi kimi, göstərilən katalizatorların iştirakı ilə sintez olunmuş 2, 3 və 4 xromatoqramlarında OEXH-nin V növ diepoksid makromolekullarına cavab verən piklər yoxdur (epoksid üzrə $f_n = 0.43-0.51$, cədvəl 3.).



Şəkil 8. Kritik ayırma rejimində OEXH-in FNP xromatoqramları.
Adsorbent «Separon SGX», $D = 100 \text{ \AA}$, elyüent benzol:DMFA = 50:50 həcm
%, 0.2 ml/dəq, nümunənin həcmi 0.5-2mkl.

Bu nümunələr üçün səciyyəvi olan III növ ($V_R = 22$) xətti makromolekullarla yanaşı, xlorhidrin formasına keçid və əksinə keçid zamanı dəyişməz qalan ($V_R = 20$) nisbətən enli pik müşahidə olunur. Oxşar pik OEXH-nin inert həlledici mühitində kation polimerləşməsi üzrə alınmış nümunənin xromatoqramında da müşahidə edilmişdir (şəkil 7, 7 əyrisi).

Müəyyən edilmişdir ki, bu pik tsiklik efirlərin kation polimerləşməsi zamanı meydana gələn epixlorhidrinin həlqəvi oliqomerlərinə aiddir (VII növ). EXH-nin kation polimerləşməsi məhsullarında böyük miqdar tsiklik efirlərin alınması EMX üsulu ilə də müşahidə edilmişdir. p-Ksilol və mezitilen mühitində sintez edilmiş 5 və 6 nümunələrinin kritik ayırma rejimində FNP analizi (şəkil 7, 5 və 6 ayrılırları) onların II növ (5%) makromolekullardan ibarət olduğunu göstərmişdir. Xlorhidrin formalı oliqomerlərin (1-7 nümunələri) xromatoqramlarında müşahidə olunan kiçik piklər ($V_R = 23$ и 25), çox güman ki, yaranması bu proseslər üçün səciyyəvi olan cüzi miqdar β -xlorhidrin tərkibli makromolekulların iştirakını göstərir.

Cədvəl 4.

OEXH-nin kritik ayırma rejimində FNP-si

Növ sayı	Funksio nallıq növü	Nümunələrin FNP-si (kütlə %)						
		1	2	3	4	5	6	7
I	Ar-----Δ	82.72	63.1	50.05	47.20	96.15	95.25	-
II	Ar---XΓ	5.52	55.05	4.52	5.20	3.85	4.75	-
III	=-----Δ	4.35	20.02	23.92	22.98	-	-	45.50
IV	=-----XΓ	1.56	1.65	1.48	1.20	-	-	3.32
V	Δ-----Δ	4.15	-	-	-	-	-	-
VI	XΓ---XΓ	1.70	-	-	-	-	-	-
VII	□	-	10.13	20.03	24.12	-	-	51.18

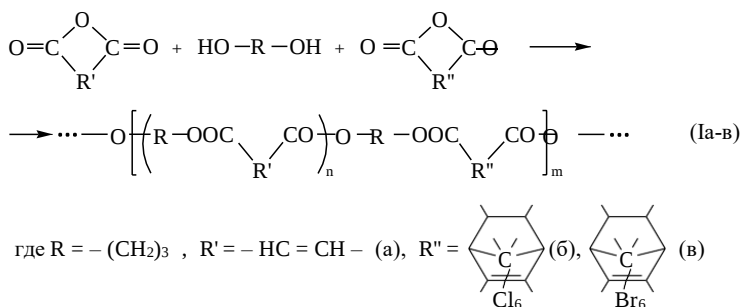
Beləliklə, bir sıra OEXH nümunələrinin kritik rejimdə həyata keçirilmiş FNP analizlərinin nəticələri göstərmişdir ki, reaksiya şəraitindən asılı olaraq onların tərkibində biri həlqəvi və altısı xətti olmaqla 7 növ müxtəlif funksionallığa aid makromolekullar müşahidə olunur. Eləcədə EMX üsulu ilə aşağı MK-lı oliqomer fraksiyasının tərkibində (EXH-nin aromatik fraqmentlərsiz homopolimeri) tsiklik makromolekulların (tetra-, hekşa-, hepta- və oktamerlər) miqdarının 50%-ə çatması aşkar edilmişdir [5,35,50].

2.2 Halogen tərkibli doymamış poliefirlərin sintez qanunauyğunluqlarının tədqiqi

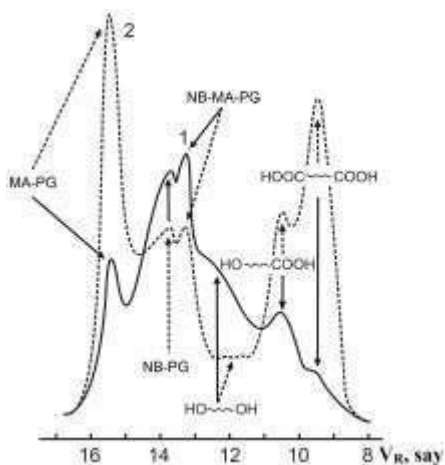
Əvvəlki tədqiqatlarımızda epoksidian qatranlarının doymamış poliefirlərlə modifikasiyası prosesi öyrənilmiş və alınmış məhsulların bir sıra fiziki-mexaniki xassələri müəyyənəşdirilmişdir. Bu istiqamətdəki tədqiqatları davam etdirmək məqsədilə propilenqlikol (PQ), malein anhidridi (MA) və 1.4.5.6.7.7-heksaxlor (heksabrom) bitsiklo [2.2.1]-hept-5-en-2,3-dikarbon turşusunun, yaxud heksaxlor (heksabrom) norbornen-dikarbon turşusunun anhidridi əsasında (HX- və HB-NBDK) yeni halogenli doymamış poliefirlərin (HDPE) sintezi və tədqiqatlarının nəticələri araşdırılmışdır. İki detektorlu eksklüziya xromatografiyası üsulu ilə göstərilən komponentlər

sistemində polikondensləşmə məhsullarının MKP və funksionallıqlarının dəyişmə dinamikası öyrənilmişdir. Bir və iki mərhələli üsulla əldə edilmiş nəticələrin müqayisəsi ilə prosesin və gedən yan reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsinə cəhd edilmişdir.

PQ-nin göstərilən anhidridlərlə və MA ilə 1.1:0.5:0.5 molyar nisbətində polikondensləşmə reaksiyası azot mühitində 190°C-də, ərintidə aparılmışdır. Həmin reaksiyanın sxemini bu cür göstərmək olar:



HDPE-nin sintez prosesinə iki detektorlu EMX üsulu ilə nəzarət edilmişdir. Bu zaman reaksiya məhsullarının tərkibində MKP və funksionallığın dəyişmə dinamikası paralel olaraq refraktometrik və UB-spektrofotometrik detektorlarla müşahidə edilmişdir. Birmərhələli üsulla sintez edilmiş polikondensləşmə məhsullarının xromatoqramlarının xarakterindən (şəkil 9) və cədvəlin nəticələrindən göründüyü kimi (1-3 nümunələri) tədqiq olunan məhsullar polimodalılıqla və uyğun olaraq 2.6 qiymətinə çatan yüksək polidispersliklə (M_w / M_n), xarakterizə olunurlar. $V_R \sim 13-11$ arasında kəskin enişlə müşayiət olunan və MK-nın qiymətinin 700-2500 intervalını əhatə edən (şəkil 9) zolaq, eyni zamanda $V_R = 10.5$ qiymətinə uyğun pik ($M_n = 3000$) həqiqətən prosesdə oliqomer molekullarının yarandığını göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, sintez şəraitindən asılı olaraq orta ədədi funksionallığın f_n qiymətləri və reagentlərin molyar nisbətləri 0.72-1.2 (OH-a görə) və 0.74-1.26 (COOH-a görə) intervalında dəyişir.



Şəkil 9. MA, PQ və HX-NBDK anhidridinin bir mərhələli birgə polikondensləşməsinin ekslüziya əyriyələri.

Müəyyən edilmişdir ki, sintez şəraitindən asılı olaraq birmərhələli üsul halında əsas məhsulun miqdarı ($M_n \approx 3000$) 30%-i keçmir. Reaksiya məhsulları əsasən hər anhidridin ayrılıqda PQ ilə əmələ gətirdiyi aşağı molekullu adduktardan təşkil olunmuşdur.

Təqdim olunan nümunənin refraktometrlə çəkilmiş xromatoqramında (cədvəl 5, nümunə 2) (1 əyrisi), $V_R = 15.5$ qiymətində monoefir molekulundan ibarət MA ilə PQ-nin kondensləşmə məhsuluna aid pik qeydə alınmışdır ($M_n = 165$, $M_{nəzəri} = 174$) (IIa-B).

Eyni zamanda M_w və M_n -nin qiymətləri uyğun olaraq 320, 300 və 950, 790 bərabər olan, HX(HB) anhidridi ilə PQ arasında yaranan mono- (IIa-B) və diefirdən (IIIa-B) ibarət fraksiya, eləcə də HX(HB), MA və PQ-nin birgə kondensləşmə məhsulları (Ia-B) müşahidə edilmişdir. Bunun sübutu kimi $V_R = 13.75$ ($M_n = 460$) və 13.25 ($M_n = 610$) qiymətlərində qeydə alınan pikləri göstərmək olar. Bu qiymətlər sözü gedən mono- və diefirlərin nəzəri hesablanan qiymətlərinə uyğun gəlir (447 və 610).

Burada 1 və 2 nümunələri halında f_n -in qiymətlərinin vahiddən böyük olması (cədvəl 5) əmələ gələn məhsulların

tərkibində uclarında iki eyni funksional qrupların olduğu oliqoefirdiol (IVa-B) və oliqoefir-ditürşü (IIIa-B) makromolekullarının olduğunu təsdiq edir.

Cədvəl 5.

HX- və HB-NBDK anhidridi, propilenqlikol və malein anhidridinin bir mərhələli (1-3 nümunələri) və iki mərhələli üsulla (4-7 nümunələri) sintez edilmiş polikondensləşmə reaksiyası məhsullarının molekul-kütlə xarakteristikaları

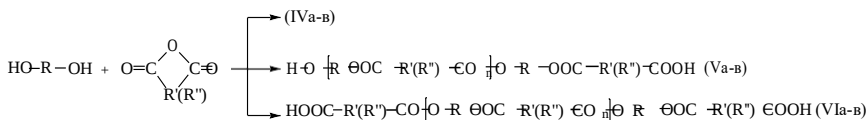
Nüm. sayı	Fraksiya, %	MKP parametrləri			Funksional qrupların miqdarı, %		f_n	
		M_w	M_n	M_w / M_n	OH	COOH	OH	CO OH
1	70	1025	526	1.95				
	30	monoefir						
	—	785	330	2.34	6.35	10.1	1.23	0.74
2	15	3400	3100	1.09				
	50	950	790	1.2				
	20	320	300	1.06				
	15	monoefir						
	—	1070	450	2.38	2.72	12.6	0.72	1.26
3	9	4515	4090	1.1				
	37	1040	810	1.28				
	22	310	300	1.03				
	32	monoefir						
	—	910	350	2.6	4.37	11.37	0.91	0.88
4	85	1500	1130	1.15				
	15	2300	1982	1.16				
	—	1450	1220	1.19	2.5	0.55	1.79	0.15
5	83	2100	1550	1.35				
	17	3900	2360	1.65				
	—	2400	1640	1.46	1.87	0.47	1.8	0.17
6	—	3880	3210	1.21	0.38	1.25	0.2	1.75
7	—	4500	3800	1.18	0.08	2.08	0.18	1.76
8	—	4580	3850	1.18	0.09	2.08	0.19	1.78
9	—	5850	4800	1.22	0.06	1.70	0.17	1.81

Qeyd:Sütunlardakı son rəqəmlər nümunələrin ümumi M_w və M_n –ninə aiddir.

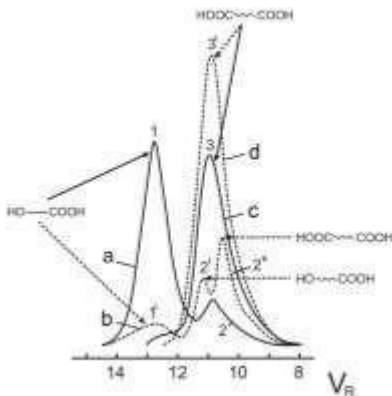
Birmərhələli üsulla əldə olunmuş nəticələr HDPE-lərin yaranma mexanizmlərinin aydınlaşdırılmasında böyük əhəmiyyətə malik ola bilərlər. Belə ki, tətbiq olunan xromatoqrafik sistem onların

tərkibində MKP ilə yanaşı FNP-nin aşkar edilməsinə imkan verir.

Daha yüksək bircins tərkibə malik HDPE-lərin alınması məqsədilə iki mərhələli üsul həyata keçirilmişdir. Birinci mərhələdə ilkin anhidridlərdən biri (MA yaxud HX-, HB- anhidrid) ayrıca PQ ilə polikondensləşdirilir. HDPE-nin sintezi hər iki variantda aparılmışdır. Prosesin birinci mərhələsində ilkin komponent kimi həm MA (nümunə 4), həm də HX(HB)-anhidridi (nümunə 5) istifadə edilmişdir. Bu mərhələnin məqsədi yan məhsulların yaranmasını aradan qaldırmaqla, sırf diol formalı oliqomer efirlərinin alınmasını təmin etmək və növbəti anhidridlə polikondensləşmə mexanizmi üzrə reaksiya aparmaqdan ibarətdir. Birinci mərhələnin sxemi aşağıdakı kimidir:



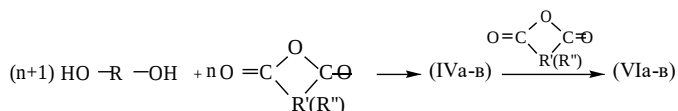
Oliqofirdiol (IVa-B) prosesin bu mərhələsində əsas məhsuldur, ancaq ilkin komponentlərin molyar nisbətlərini dəyişməklə, reaksiyanı Va-B, ya da VIa-B quruluşlu məhsulların alınma istiqamətinə yönəltmək olar. 10-cu şəkildə verilmiş xromatoqramda iki oliqomer quruluşlu fraksiya müşahidə olunur..



Şəkil 10. MA, PQ və HX-NBDK anhidridinin iki mərhələli birgə polikondensləşməsinin ekslüziya ayrılırları - "a" və "b" ayrılırları–birinci mərhələ, "c" və "d" – ikinci mərhələ.

Birinci nisbətən aşağı MK-lı fraksiya ($M_w = 1300$, $M_n = 1130$) (cədvəl 5, 4-cü nümunə) 85% oliqoefirdioldan ibarətdir ("a" əyrisi, pik 1) və polikondensləşmə reaksiyasının birinci mərhələsinin əsas məhsuludur. Bu fraksiyanın UB-detektorda zəif udulması ("b", pik 1'), refraktometrik detektorla isə güclü intensivliyi onun HO...OH növlü poliefir makromolekullarına uyğun gəldiyini göstərir. Görünən zəif udulma qeyd edildiyi kimi, oliqomer zənciri boyu yayılmış doymamış C=C rabitələri hesabına baş verir. Nisbətən yüksək MK-lı unimodal MKP pikinə malik ikinci fraksiya ($M_w = 2300$, $M_n = 1982$) (pik 2), UB-detektorda bimodal xarakterlidir ("b"əyrisi, pik 2' və 2"). Bu həmin fraksiyanın tərkibində MK-ları yaxın olan, lakin müxtəlif funksionallığa malik iki fraksiyanın olması ilə əlaqədardır

Güman etmək olar ki, nisbətən zəif intensivlikli birinci pik (pik 2') HO...COOH növlü makromolekullara, ikinci nisbətən güclü intensivlikli pik isə (pik 2'') HOOC...COOH növlü makromolekullara aiddir. Sonra MA və PQ -nin (yaxud HX(HB) və PQ) qarşılıqlı təsirindən yaranmış məhsullara ikinci mərhələdə növbəti anhidridlə - HB (HX) aşağıda göstərilən sxem üzrə təsvir edilir:



Cədvəldəki nəticələrdən göründüyü kimi, bir mərhələli üsuldən fərqli olaraq, iki mərhələli üsulun son məhsulları yüksək bircinsliyə malik oliqomerlərdən ibarətdir. HX-NBDK (6 və 7 nümunələri) və HB-NBDK anhidridlərinin (8 və 9 nümunələri) iştirakı ilə sintez edilən məhsulların polidispersliyi (M_w/M_n) yaxın olub, 1.2-yə bərabərdir. Həmin nümunənin refraktometrlə çəkilmiş xromatoqramlarından göründüyü kimi (şəkil 10), prosesin həlledici mərhələsində HDPE-nin formalaşması polikondensləşməyə uğrayan aşağı molekul kütləli oliqoefirdioldun sığınalının yüksək MK-lı sahəyə tərəf yerdəyişməsi ilə müşayiət edilir ("b" əyrisi, pik 3). İkinci yüksək MK-lı fraksiyanın MKP əyrisində növbəti mərhələyə keçid nəzərə çarpacaq dəyişiliklə müşayiət olunmur. Bu isə ikinci fraksiyanın tərkibində polikondensləşməni təmin edən oliqodiold molekulalarının olmaması ilə əlaqədardır. Həlledici mərhələdə UB-

xromatoqramının xarakterində dəyişiklik müşahidə olunur (d əyrisi). UB-sahəsində udulmayan zəif intensivlikli aşağı molkul kütləli oliqofirdiol fraksiyası (pik 1') həlledici mərhələdə unimodal xarakterli intensiv pik şəklində müşahidə olunur (3' əyrisi). Müəyyən olmuşdur ki, göstərilən komponentlər sistemində ikimərhələli polikondensləşmə üsulu ilə alınan HDPE məhsulları təkcə MKP üzrə deyil həm də funksionallığına görə də yüksək bircinsliyə malikdir. Bunu reaksiya məhsullarının COOH üzrə orta ədədi funksionallıqlarının qiymətlərinin 2-yə yaxın olması ($f_n=1.75, 1.76$) (6 və 7 nümunələri), OH üzrə isə sıfıra yaxın olmaları (0.18, 0.2) təsdiq edir.

Bromtərkibli HDPE-lərin COOH və OH üzrə ədədi funksionallıqlarının qiymətləri xlorərkibli analoqlarından demək olar ki, fərqlənmirlər ($f_n = 1.78, 1.81$ və $0.19, 0.17$). Belə ki, əsas reaksiya məhsulunun tərkibi (VIa-B) praktiki olaraq növbəli bifunksional mürəkkəb efir və doymamış C=C fraqmentlərindən ibarətdir.

Beləliklə UB- və refraktometrik detektorların siqnallarının intensivliyinə və MK-ların uyğun qiymətlərinə əsasən reaksiya məhsullarının tərkibində MK-ları geniş intervalda dəyişən ilkin komponentlərdən ibarət adduktardan başlamış, $M_n=1000-4800$ təşkil edən və müxtəlif növ funksionallığa aid olan oliqofir makromolekulları müşahidə olunmuşdur.

Tətbiq olunan xromatoqrafik sistem kimyəvi və digər fiziki-kimyəvi üsullarla birgə polifunksional doymamış poliefirlərin, prosesə xas olan yan məhsulların yaranma mexanizmlərinin müəyyənləşdirilməsinə, reaksiya şəraitindən asılı olaraq prosesi məlum MKP parametrlərinə, eləcə də funksionallığa malik tənzimlənən bu və ya digər xassəli poliefirlərin alınması istiqamətinə yönəltməyə imkan verir [26].

2.3 Polietilen əsasında materialların istismarı zamanı qocalma prosesində molekul kütlə paylanmalarının dəyişmə dinamikasının öyrənilməsi

Təqdim olunan bölmə YYPE əsasında polimer örtüklərinin istismarı zamanı MKP-nın dəyişmə dinamikasının öyrənilməsinə, həmçinin natrium üçxlorasetatın termolizi vasitəsilə işlənmiş

polietilen tullantılarının diklorokarbenlə modifikasiyası prosesinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

İlkin nümunələr olaraq istifadə olunmamış polimer örtükləri, eləcə də 16, 18, 21 və 24 ay açıq havada saxlanılan modifikasiyadan əvvəl və sonrakı polimer örtüklərindən istifadə edilmişdir. Polimer örtüklərinin tərkibindəki C=C rabitələrinin miqdarı spektral ozonlaşdırma üslu ilə təyin edilmişdir. Karbonil qruplarının miqdarı element analizə əsasən oksigenə görə müəyyən edilmişdir. Nümunələrin MKP parametrləri EMX üsulu ilə müəyyən edilmişdir.

İkiqat rabitələr və karbonil qrupları üzrə orta ədədi funksionallıq (f_n) $f_n = M_n / M_{ekv}$ düsturu vasitəsilə hesablanmışdır. Bu zaman ekvivalent molekul kütləsinin (M_{ekv}) qiyməti 2600:C=C və 2800:K nisbətində görə müəyyən edilmişdir, burada C=C və K ikiqat rabitələrin və karbonil qruplarının miqdarıdır. Tədqiq olunan obyektlərin modifikasiyası prosesi UB-detektorla müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, CCl_2 fraqmentlərinin polimer makromolekuluna daxil edilməsi C=C rabitələrinin tam tükənməyə qədər detektor siqnallarının intensivliyinin zəifləməsi ilə müşayiət olunur.

YTPE əsasında polimer örtüklərinin istismarı zamanı MKP-nın EMX tədqiqatı göstərmişdir ki, onların tərkibindəki əsas dəyişiklik istismara başlayandan 18 ay sonra müşahidə olunur. Eyni zamanda, MK-ları 95% $M_w = 32000$ və $M_n = 29000$ və 5% $M_w = 5200$, $M_n = 4200$ olan fraksiyalardan ibarət ilkin nümunənin tərkibində (Cədvəl 6 və Şəkil 11, əyri 1), göstərilən istismar müddətindən sonra makromolekulların destruksiya nəticəsində nümunənin eksklüziya əyrilərində geniş yayılmış zolaqlar şəklində müvafiq olaraq MK-ları $M_w = 16300$ və $M_n = 12900$ -ə bərabər olan aşağı molekul kütləli fraksiyalar müşahidə olunmuşdur. Bu halda, ilkin nümunənin pikinin 0,25 say yüksək V_R -ə tərəf, yəni aşağı MK-ya doğru sürüşməsi müşahidə olunur (əyri 2).

MKP əyrilərinin xarakterinə əsasən qeyd etmək olar ki, 18 aydan sonra destruksiya daha sürətlə baş verir. 21 aydan sonra tədqiq olunan nümunənin tərkibində maksimumları tutulma həcmnin $V_R = 8$ qiymətində ($M_w = 18700$ və $M_n = 17000$) və $V_R = 10-13$ arasında

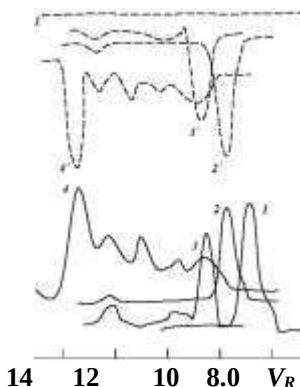
olan geniş zolaqlı ($M_w = 4500$ və $M_n = 3600$) 35 və 50% miqdarda iki fraksiya müşahidə olunmuşdur.

Cədvəl. 6

YEMX əsasında polimer örtüklərinin MK və funksionalqlarının dəyişmə dinamikası

№ nümunə	Fraksiya, %	*Molekul kütləsi			f_n	
		M_w	M_n	M_w/M_n	$f_{nC=C}$	$f_{nC=O}$
1	100	29000	27000	1.07	-	-
	95	32000	2900	1.1		
	5	5200	4200	1.24		
2	100	23800	22200	1.18	1.01	1.11
	75	27000	25000	1.08		
	25	16300	12900	1.26		
3	100	19000	12000	1.58	1.75	1.75
	15	29000	27000	1.07		
	50	18700	17000	1.10		
	35	4500	3600	1.25		

Qeyd: İlkin YTPE (nümunə 1) və 16, 18 və 21 aylıq istismardan sonra (nümunələr - 2, 3 və 4). *Sütunlardakı ilk nömrələr (qalın) MM nümunələrinin ümumi qiymətləridir.

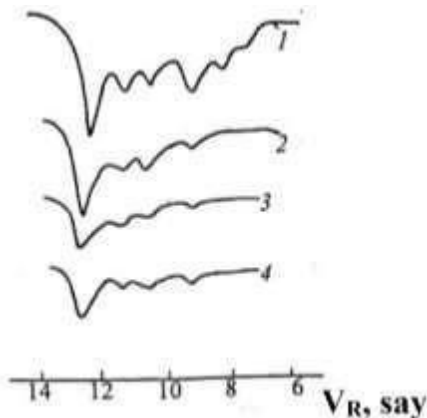


Şəkil 11. YTPE əsasında ikin nümunələrin (1 və 1') və 18 (2 və 2'), 21 (3 və 3') və 24 ay (4 və 4') istismardan sonra MKP ayrıləri; 1-4 və 1' və 4' - müvafiq olaraq refraktometrik və UB detektorların siqnalları.

Belə ki, əsas nümunənin tərkibinin praktiki olaraq yalnız 15%-i destruksiya uğramamış qalır (əyri 3). İstismara başlayandan 24 ay sonra işə göstərilən fraksiyalardan əlavə, analiz olunan nümunələrin xromatoqrafik əyrilərində maksimumları $V_R = 9$ ($M_w = 13500$, $M_n = 11000$), 10.5 ($M_w = 6500$ və $M_n = 5000$) 12.25-ə ($M_w = 3500$, $M_n = 2900$) uyğun gələn daha 3 yeni fraksiya qeyd edilmişdir. Bu halda, polimer nümunəsinin tərkibi yalnız istismar prosesində destruksiya nəticəsində yaranmış fraksiyalardan ibarət olur və ilkin tərkibdən yalnız izlər qalır.

Cədvəl 6-dakı göstərilən nəticələrdən aydın olur ki, YTPE əsasında polimer örtüklərinin iki il müddətində istismarı zamanı qocalma (köhnəlmə) nəticəsində M_w və M_n -nin ümumi qiymətlərinin müvafiq olaraq 29000 və 27000-dən 7400 və 5300-ə dək düşür. Bu zaman polidisperslik dərəcəsinin 1,07-dən 1,58-ə qədər artması meyli müşahidə edilmişdir. Tədqiq olunan nümunələrin paralel olaraq UB spektrofotometrik analizi göstərmişdir ki, qocalma prosesində dəyişikliklər təkcə molekul quruluşunda deyil, həm də makromolekulların kimyəvi quruluşunda da baş verir. Beləliklə, UB sahəsində udulmayan ilkin nümunənin spektrində (şəkil 11, əyri 1), 18 aydan sonra refraktometrik detektorla qeydə alınan MKP əyrilərinə bənzər simmetrik əyrilər (əyri 2, 3 və 4) müşahidə olunmuşdur. Nümunələrin tərkibinin və quruluşunun təhlilinə əsasən, qocalma prosesində UB sahədə siqnalların getdikcə güclənməsi detektorun işçi dalğa uzunluğunda (254 nm) yaxşı udma qabiliyyətinə malik aktiv xromofor C=C rabitələrinin və karbonil qruplarının meydana çıxması ilə əlaqədardır. Tədqiq olunan nümunələrin funksional tərkibinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, onların tərkibində bu qrupların miqdarı 1%-dən çox deyil. Digər tərəfdən uyğun qruplar üçün MKP-yə görə hesablanmış funksionallıq $fn = 1.0-1.75$ olmuşdur ki, bu hər polimer molekulunda C=C rabitələrinin və C=O qruplarının orta sayının 2-dən artıq olmadığını göstərir. YTPE örtüklərinin qocalması və ya istismar xassəsinin itirilməsi, onların müxtəlif modifikasiya proseslərinə qarşı həssaslığını artırır. Göstərilmişdir ki, üçxlorosirkə turşusunun natrium duzu YTPE-nin emalı şəraitində termolizə uğrayaraq karbon qazı, natrium

xlorid və diklorokarben (CCl_2) əmələ gətirir. Sonuncu asanlıqla YTPE-nin funksional qrupları ilə reaksiya girir.



Şəkil 12. Nümunələrin diklorokarbenlə modifikasiyası zamanı UB-sahəsində (254 nm) MKP ayrılmasının dəyişmə dinamikası. CCl_2 -nin qatılığı, polimerin ümumi kütləsinin 0-(1), 0,5 (2), 1,0 (3) və 1,5 %-i (4).

Bu halda, o, ikiqat rabitələrlə birləşərək, həmçinin karbonil qrupuna bitişik metilen qrupunun C-H rabitəsinə daxil olur. Proses ikiqat rabitələrin yox olması ilə başa çatır. Bunu modifikasiya edilmiş CCl_2 nümunələrinin UB detektorla çəkilmiş xromatoqrafik ayrılərindən də görmək olar (şək. 12). Şəkildən görüldüyü kimi, daha çox sayda C=C rabitələri və C=O qrupları (müvafiq olaraq 0,85, 0,81%) və ekvimolyar miqdarda diklorokarben ilə xarakterizə olunan fraksiyanın modifikasiyası zamanı detektor signalının intensivliyində ilk olaraq azalma müşahidə olunur (əyrilər 1-3). Sonra CCl_2 -nin artıq miqdarı spektrin intensivliyinə təsir göstərmir (əyri 4). C=C rabitələrinin tam sərfindən sonra qalan zəif signal makromolekulda mövcud olan karbonil qruplarını xarakterizə edir. Bu İQ-spektral analizlə təsdiqlənmişdir. Beləliklə, nümunələrin spektrlərində modifikasiya prosesi gücləndikcə 1640 sm^{-1} dalğa uzunluğunda C=C rabitələrinin udma zolaqları tədricən itir və xlor atomlarına xas olan zolaqlar meydana çıxır.

Beləliklə, qocalma və ondan sonrakı modifikasiya proseslərinin eksklüziya-xromatoqrafik tədqiqatlarının nəticələri göstərir ki, polimer örtüklərinin köhəlməsi təsadüflərə tabe olan destruksiya

nəticəsində baş verir. Bu zaman makromolekulların parçalanması nəticəsində onların xassələri pisləşir və sonrakı istifadə üçün yararsız hala düşürlər. Tədqiqatın nəticələri həm metodoloji nöqtəyindən, həm də PE-nin təkrar emalı şəraitində hazırlanmış materialların istifadəsi baxımından əhəmiyyətlidir [10].

3. Çox ölçülü xromatoqrafik sistemdə polimerlərin quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqi

Əksər hallarda polimerlərin ayırma prosesi bir xromatoqrafik sistem çərçivəsində tam analiz üçün kifayət etmir. Belə hallarda müxtəlif xromatoqrafik sistemlərin müştərək tətbiqi (çox ölçülü xromatoqrafiya) müxtəlif xassələrə görə polimer daxilində mövcud olan quruluş müxtəliflikləri haqqında daha geniş məlumat almağa imkan yaradır.

Çoxölçülü xromatoqrafiya üsulu ilə polimerləri ayırma prosesi, həm müxtəlif xromatoqrafik sistemlərdə ayrı-ayrılıqda, həm də bir neçə müxtəlif rejimli xromatoqrafın ardıcıl qoşulması ilə alınmış birləşmiş xromatoqrafik sistemdə reallaşdırıla bilər. Aşağıda EMX və AMX üsulunun müştərək tətbiqi ilə alınmış çoxölçülü xromatoqrafik sistemdə müxtəlif sinif polimer birləşmələrinin quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqindən əldə olunmuş bəzi nəticələr verilmişdir.

3.1 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{TiCl}_3$ -oksidləşmə reduksiya sistemində α -heksenin aminləşməsi məhsullarının quruluş müxtəliflikləri

İki detektorlu EMX və tərs-fazalı AMX üsullarının birgə tətbiqi ilə $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{TiCl}_3$ – dən ibarət oksidləşmə-reduksiya sistemində α -heksenin aminləşmə məhsullarının (α -AH) quruluş müxtəliflikləri öyrənilmişdir. Belə ki, detektor olaraq refraktometr və UB-spektrofotometrdən, elüent olaraq isə metanol-su qarışığından (75:25 həcm %) və dimetilformamiddən istifadə edilmişdir (axın sürəti 0.3 ml/dəq, $T=20-25^\circ\text{C}$).

α -Heksenin aminləşmə məhsullarının xassələrinin göstərilən xromatoqrafik sistemdə öyrənilməsi göstərmişdir ki, həmin

məhsullar molekul kütləsinə və izomer quruluşuna görə bir-birindən fərqlənən mürəkkəb qarışıqdan ibarətdir. Deyilənləri 5-ci cədvəldə təqdim olunmuş göstəricilərin araşdırılması, eləcə də 13 və 14-cü şəkillərdəki uyğun xromatoqramların xarakteri də təsdiq edir. Beləliklə, reaksiya məhsullarının hər iki xromatoqrafik üsulla refraktometrik detektorla çəkilmiş xromatoqramlarında beş pik qeydə alınmışdır.

Spektral analizlərin nəticələrindən və α -olefinlərin aminləşməsi üzrə apardığımız əvvəlki araşdırmalarımızın nəticələrinə əsaslanaraq demək olar ki, tutulma həcmnin $V_R = 3$ ml qiymətində müşahidə olunan pik sahəsinə görə (70 %) (şəkil 9) heksen-1-in əsas izomeri olan 1-aminheksana (AH) uyğun gəlir. $V_R=2.5$ ml qiymətində müşahidə edilən pik isə (5%), diamin birləşməsinin izomer qarışığına, yəni NH_2 radikallarının α -olefin molekullarına hücumu ilə yaranmış aminalkil radikallarının dimerləşməsi məhsulları olan 5.8 və 6.7 diamindodekana (DADD) cavab verir. Bu zaman protonun C_1 karbon atomundan C_2 –yə və C_2 karbon atomundan C_1 -ə miqrasiyası baş verir və $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{H--}(\text{CH}_2)_3\text{--CH}_3$, $[\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{--CH}(\text{NH}_2) - (\text{CH}_2)_3\text{--CH}_3$ radikalları yaranır.

Müəyyən edilmişdir ki, xromatoqramın $V_R=1.5$, 1.7 və 1.88 ml qiymətlərində müşahidə edilən fraksiyalar (şəkil 13) $M_n = 794$, 660 və 478 molekul kütləsinə malik olan, miqdarları isə uyğun olaraq 5, 14 və 6 % uyğun gələn oliqomerlərə (telomerlərə) aiddir. Bu zaman miqdarı 25% təşkil edən oliqomer fraksiyalarının MK-larının ümumi qiymətləri $M_n=630$ -a bərabərdir. Onların tərkibində ikiqat rabitələrin miqdarı 1.1%-ə çatır. Yuxarıda göstərilən qiymətlərə əsasən müəyyən edilmişdir ki, $\text{C}=\text{C}$ rabitələrinə görə fraksiyaların ədədi funksionallığı $f_n=1.06$ -ya uyğun gəlir, daha dəqiq desək hər bir oliqomer molekulu bir ikiqat rabitə saxlayır.

Tədqiq edilən məhsulun fraksiya tərkibinin miqdarı nisbəti ikidetektorlu EMX üsulu ilə də təsdiq edilmişdir. 14-cü şəkildən görüldüyü kimi, həmin nümunənin refraktometrik detektorla çəkilmiş xromatoqramında (α əyrisi) MK-sına görə mono- və diaminbirləşməsinə - yaxud yuxarıda göstəriləyi kimi 1-aminheksan, 5.8 və 6.7- diamindodekana uyğun gələn fraksiyalar qeydə alınmışdır.

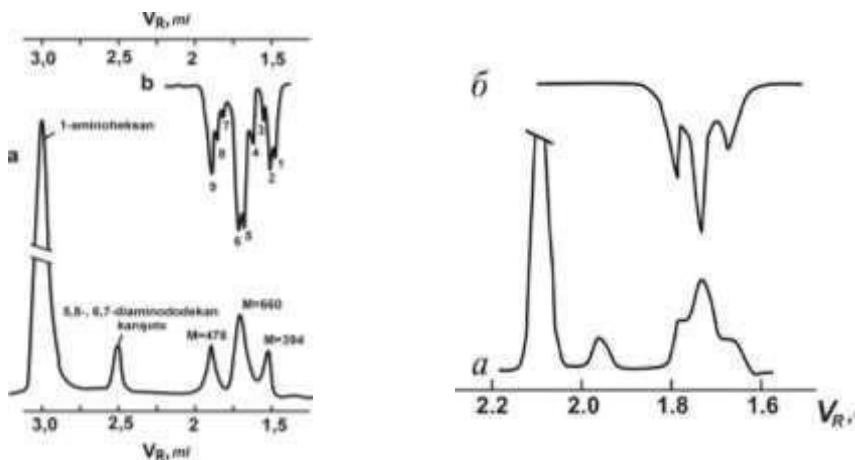
AMX və EMX üsulları ilə ayırd edilmiş α -AH-in aminləşmə məhsullarının MKP parametrləri

Fraksiya	MKP*					
	Fraksiya, %		AMX		EMX	
	AMX	EMX	M_n , q/mol	M_w/M_n *	M_n , q/mol	M_w/M_n
OHs	5	4	794	1.02	800	1.03
OHs	14	16	660	1.03	670	1.05
OHs	6	8	478	1.02	460	1.02
DADD qarışığı	-	4	200	-	200	-
α -AH	70	68	100	-	100	-

$$*M_w = M_n \times M_w / M_n.$$

Həmin fraksiyaların miqdarları isə uyğun olaraq 68 və 5% olduğu müəyyən edilmişdir. Bu ayırma rejimində bir-birindən dəqiq ayrılan telomer fraksiyaları üçmodal, yaxud triplet xarakterə malikdirlər. Bu fraksiyalar parametrlərinə görə AMX üsulu ilə əldə edilmiş parametrlərə uyğun gəlir. Belə ki, MK-ları ardıcıl olaraq $M_n = 800, 670, 460$, miqdarları 5, 14 və 8%, ikiqat rabitələr üzrə ədədi funksionallıqları isə $f_n = 0.98$ olduğu aşkar edilmişdir.

Tədqiqatlar göstərmişdir ki, analiz olunan amin məhsullarının tərkibində fraksiyaların polyarlıqlarının azalması onların MK-larının azalması ilə müşayiət olunur, başqa sözlə ayrılma prosesi eksklüziya mexanizmi ilə gedir. Hər iki xromatoqrafik sistemdə UB-detektorlaşma zamanı siqnallar nümunənin xromatoqramının başlanğıc hissəsində təzahür edirlər, daha doğrusu yalnız telomer fraksiyaları müşahidə olunur (şəkil 13 və 14, *b* ayrıları), mono- və diammin birləşmələri isə refraktometrik detektordan fərqli olaraq müşahidə olunmur. Bu telomer molekullarının ucunda UB-sahədə yaxşı udulma qabiliyyətinə malik olan C=C xromofor qruplarının olması ilə əlaqədardır. Beləliklə, göründüyü kimi, əgər refraktometrik detektorla ayrılma təkcə MK-ya görə müşahidə edilirsə, UB-detektorla tərs fəzalı AMX rejimində fraksiyaların ayrılması izomer quruluşu üzrə də müşahidə edilir (şəkil 9, *b* əyrisi).



Şəkil. 13. α -heksenin aminləşmə məhsullarının tərs fazlı adsorpsiya üsulu ilə əldə edilmiş adsorpsiya ayrışmaları. Adsorbent- «Separon SGX C 18», elüent-metanol+H₂O (75:25 %), 0.3 ml/dəq, T=20-25 °C. Detektor - refraktometr (a), UV-spektrofotometr (254 nm)(b).

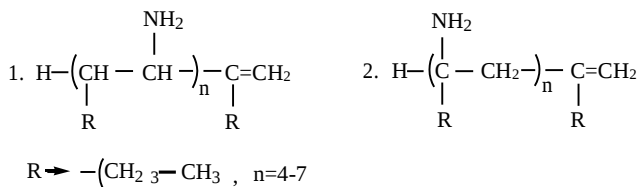
Şəkil. 14. α -heksenin aminləşmə məhsullarının eksklüziya xromatografik ayrışmaları. Adsorbent «Separon SGX», D = 100 Å, elüent DMFA, 0.3 ml/dəq, T=20-25 °C. Detektor - refraktometr (a), UV-spektrofotometr (254 nm)(b).

Beləliklə, şəkildən göründüyü kimi, eyni MK çərçivəsində hər bir fraksiya ($V_R=1.5$, 1.7 və 1.88 ml) müxtəlif intensivlikli üç maksimumla xarakterizə olunur. İlk iki maksimumu daha yuxarı polyarlığa malik olan α - və β - oligoaminheksenə aid etmək olar (1, 2, 4, 5, 7 və 8 maksimumları). Qeyd edək ki, bu maksimumlar hidrogenin birinci karbon atomundan ikinciyə və ikincidən birinciyə sıçrayışı ilə yaranır (1,2 və 2,1 miqrasiya). Üçüncü nisbətən aşağı pollyarlıqlı fraksiya isə, çox güman ki, hidrogenin ikinci karbon atomundan üçüncüyə, yada dördüncüyə sıçrayışı ilə meydana gələn oligoaminheksenə uyğun gəlir (3, 6 və 9 maksimumları).

Aminləşmə məhsullarının İQ-spektrində 1379 sm^{-1} və 1469 sm^{-1} dalğa uzunluğunda CH₃ və CH₂ qrupları üçün səciyyəvi olan intensiv zolaq aşkar edilmişdir. Şaxələnməmiş (CH₂)_n zəncirində C-H deformasiya titrəyişlərinə cavab verən udulma zolaqları $720\text{--}740\text{ sm}^{-1}$ sahəsində qeydə alınmışdır. 966 sm^{-1} sahəsində müşahidə edilən zəif udulma zolaqları telomer zəncirinin ucunda az miqdar –RC=CH₂

qruplaşmasının olmasını göstərir. Məhsulun tərkibində 1600 sm^{-1} sahəsində güclü zolağın meydana çıxması yüksək miqdar monoaminin tərkibindəki NH_2 - birli amin qrupunun olması ilə əlaqədardır. NH_2 qrupuna uyğun səciyyəvi valentlik titrəyişi $3400\text{--}3200\text{ sm}^{-1}$ dalğa uzunluqlarında da müşahidə edilmişdir.

Oliqomerlərin quruluşunu aşağıdakı kimi göstərmək olar:



NMR ^1H spektrləri aminləşmə məhsullarının İQ-analizlərinin nəticələrini təsdiq etmişdir.

Beləliklə, ikidetektorlu EMX üsulu vasitəsilə α -heksenin aminləşmə məhsullarının tərkibində fərdi aminalkanlarla yanaşı MK-ları $460\text{--}800$ civarında olan α -heksenin oliqomerləşmə məhsulu olan üç telomer fraksiyası müşahidə edilmişdir. Tərs fazalı AMX üsulu isə aminləşmə məhsullarının tərkibində müşahidə olunan oliqomer fraksiyalarının tərkibində izomer quruluşuna görə paylanmanın mövcud olduğunu aşkar etməyə imkan vermişdir. Belə ki, məlum olmuşdur ki, həmin fraksiyalar ayrılması polyarlıqlarının azalması istiqamətində baş verən üç fərqli izomerdən ibarətdir [43,50].

3.2 Yüksək təzyiq polietileni istehsalının yan məhsullarında quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqi

Məlum olduğu kimi, yüksək təzyiq polietileni (YTPE) istehsalında tərkib və quruluşu qeyri-sabit olan aşağı molekulyar kütləsinə malik olan yan məhsullar yaranır. İşin bu bölməsi EMX və normal fazalı AMX üsullarının müştərək tətbiq olunması ilə YTPE istehsalının yan məhsullarında müxtəlif xassələrə görə mövcud ola biləcək quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Tədqiqat obyekti olaraq YTPE istehsalının müxtəlif buraxılışlarında yaranmış olan yan məhsullardan götürülmüş nümunələrdən istifadə olunmuşdur. Tətbiq edilən EMX və AMX

rejimlərində elüent kimi, uyğun olaraq dimetilformamid (0.2 ml/dəq) və benzol (0.3 ml/dəq) götürülmüşdür. AMX halında refraktometr və UB-spektrofotometrdən ibarət ikidetektorlu sistem tətbiq edilmişdir.

Cədvəl 8.

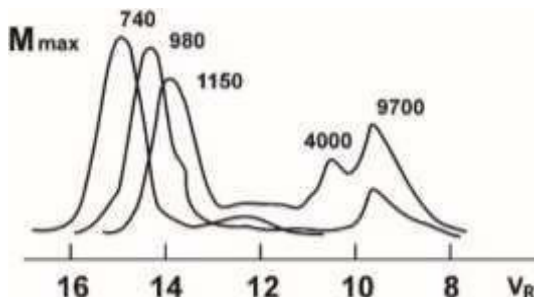
YTPE istehsalının yan məhsullarının MK və funksionallıq xüsusiyyətləri

Nümunə	MKP			Miqdar, %		f_n , C=C
	M_w	M_n	M_w/M_n	Fraksiya	C=C	
1	900	740	1.21	-	2.0	0.57
2	700	620	1.12	80		
	10000	9500	1.05	20	5.0	1.5
	2100	790	2.65	-	-	-
3	640	500	1.28	63		
	4350	3500	1.24	17	10	3.07
	11400	11200	1.02	20	-	-
	2840	800	3.5	-	-	-

Qeyd: sütunlardakı aşağı rəqəmlər (2 və 3 nümunəsi) MK-ların ümumi qiymətlərini göstərir.

Alınmış nəticələr, göstərir ki, tədqiq olunan sınaq obyektləri ümumi MK-larına görə yaxın olsalar da, (M_n = 700-800), fraksiya tərkiblərinə görə xeyli fərqlənirlər və geniş MKP-yə malikdirlər. Bu nümunələr müxtəlif miqdar C=C rabitələrinin olması ilə xarakterizə olunur və uyğun olaraq həmin qrup üzrə orta ədədi funksionallığın (f_n , C=C) qiymətlərinə görə fərqlənirlər (cədvəl 8). Məsələn, əgər 1 nümunəsi 95% MK-sı M_w =900 və M_n =740 (5% MK~ 2000) təşkil edən aşağı molekul kütləli fraksiyadan ibarətdirsə (şəkil 15, max MM=740) (C=C-nin miqdarı 2%, f_n =0.5), 2 nümunəsinin tərkibində isə (şəkil 15, max MM=980) MK-sı M_w =10000 və M_n =9500 olan yüksək molekullu fraksiyanın miqdarı 20%-ə çatır. Bu halda nümunə daha yüksək miqdar C=C-yə (5%) və uyğun olaraq f_n -nə malikdir (1.5). Daha mürəkkəb fraksiya tərkibinə malik olan 3 nümunəsinin tərkibinə (şəkil 15, max MM=1150) əsasən 3 fraksiya daxildir. Birinci fraksiyanın M_w və M_n -i uyğun olaraq 11400 və 11200 təşkil edir (V_R =9.25), ikinci fraksiya üçün M_w və M_n 4350, 3500 (V_R =10.75), üçüncü fraksiya üçün isə M_w və M_n 640, 500-ə uyğundur (V_R =14.25). İkiqat rabitələrin miqdarı isə bu halda daha yüksək olub 10%-ə çatır (f_n = 3.07). Qeyd edək ki, bu halda ümumi MK

gözləndiyi kimi aşağıdır ($M_w=2840$, $M_n=800$) və onun polidispersliyi yüksək olub $M_w/M_n=3.5$ təşkil edir. Həmin nümunənin kristallaşma dərəcəsinin aşağı olması bununla əlaqədardır (65%). Beləliklə, gözləndiyi kimi, nəzəriyyəyə görə aşağı kristalliklik dərəcəsi amorf və kristallikliyin eyni vaxtda mövcud olmasına dəlalət edir. Bu öz növbəsində quruluş müxtəlifliyi ilə əlaqədar olub polimerin qeyri-nizamlılıq dərəcəsini yüksəldir.



Səkil 15. YYPE istehsalının yan məhsullarının EMX ayrılma Detektor-refraktometr. Adsorbent – Separon SGX, D=100 Å, elüent-dimetilformamid, (0.2 ml/dəq), T=20°C, 1 say = 0.13 ml.

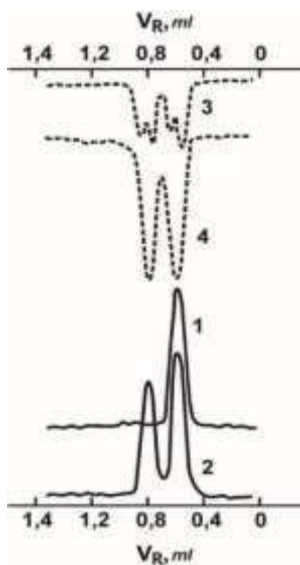
YYPE istehsalı prosesində müxtəlif zamanlarda götürülmüş yan məhsul nümunələrinin İQ-spektral analizinin nəticələri göstərmişdir ki, onların əsas səciyyəvi xüsusiyyətləri yüksək doymamışlığa malik olmalarındadır. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi onların tərkibində ikiqat rabitələrin miqdarı 2-10%-ə qədər çatır. Digər fərqləndirici xüsusiyyət tərkibində karbonil qruplarının olmasıdır.

Beləliklə 1650 və 1720 sm^{-1} dalğa uzunluğunda uyğun olaraq ikiqat rabitələr və karbonil qruplarına xas zəif siqnallar müşahidə olunmuşdur. EMX üsulu ilə müəyyən edilmiş MKP parametrləri və spektral ozonlaşdırma üsulu ilə təyin edilmiş C=C rabitələrinin miqdarı nümunələrin C=C üzrə f_n orta ədədi funksionallıqlarının hesablanmasına imkan yaratmışdır. Nümunələrin refraktometrik detektorla çəkilmiş AMX xromatoqramlarında iki yaxşı ayrılan pik müşahidə edilmişdir. Bunlar çox güman xətti və şaxəli polietilen makromolekullarından ibarət fraksiyalara aiddir (şəkil 16, əyri 4). Onların miqdarı nisbətləri 60:40 (%) təşkil edir. Həmin piklərin ayırd

edilməsi üçün model nümunə kimi Tsiqler üsulu ilə sintez edilmiş sırf xətti quruluşa malik polietilendən istifadə edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, həmin nümunəyə uyğun siqnalın tutulma həcmi V_R -nin qiymətinə görə 3 nümunəsinin xromatoqramındakı birinci pikə uyğun gəlir (şəkil 16, əyri 2). İkinci pik isə çox ehtimal ki, şaxəli quruluşlu polietilen makromolekullarına aiddir ($V_R=0.8$).

UB-detektorla çəkilmiş xromatoqramlarda həmin fraksiyalar iki kəskin ayrılan bimodal pikə uyğun gəlir (şəkil 16, əyri 3). Xətti və şaxəli polietilen fraksiyalarının siqnalının UB-detektordakı bimodal xarakteri, çox ehtimal ki, onların tərkibində iki növ müxtəlif makromolekulun olması və onlardan birinin tərkibində UB-detektorun işçi dalğa uzunluğunda (254 nm) yaxşı udulan aktiv xromofor xassəli ikiqat rabitələrin olması ilə bağlıdır.

Buradan görünür ki, hər bir fraksiya ayrılıqda funksionallıq növü üzrə ayrılır, bu isə yalnız UB-detektor tərəfindən qeyd olunur. UF-əyrilərinin bimodalılıqları ilə fraksiyaların doymamışlıqları arasındakı əlaqə 3 nümunəsinin xlorlaşdırılması vasitəsilə təsdiq edilmişdir. Belə ki, xlorlaşma nəticəsində bimodalılıq itməklə piklər uni-modal xarakter alır və müşahidə olunan piklər sadəcə olaraq xətti və şaxəli quruluşa malik polietilen makromolekullarından ibarət fraksiyaları ifadə edirlər (şəkil 16, əyri 4). Xlorlaşmadan sonra nümunənin tərkibində ikiqat rabitələrin olmaması alınan nəticələrin doğruluğuna sübutdur. Beləliklə əldə olunmuş nəticələrə əsasən xlorlaşmanın, həm dehidrogenləşmə, həm də ikiqat rabitələrin açılması ilə iki istiqamətdə getdiyinin göstərir. Digər tərəfdən, müəyyən edilmişdir ki, ikiqat rabitələrin miqdarının nümunələrin tərkibində 2%-dən 10%-ə dək artması və eləcə də, uyğun olaraq nümunələrin həmin qrup üzrə ədədi funksionallıqlarının $f_n=0.5-3$ arasında dəyişməsi (cədvəl 8), tutulma həcmi $V_R=0.5$ və 0.8 ml qiymətlərində piklərin intensivliklərinin dəyişməsi ilə müşayiət edilir (şəkil 16, 3 əyrisi). V_R -in göstərilən qiymətlərindəki modallıqlar doymamış C=C fraqmentləri saxlayan polietilen makromolekullarına uyğun gəlir. Tutulma həcmi $V_R=0.6$ və 0.9 qiymətlərində müşahidə edilən nisbətən zəif intensivliyə malik piklər isə polietilenin ikiqat rabitələr saxlamayan makromolekullarına uyğun gəlirlər.



Səkil 16. YTPE istehsalının yan məhsullarının normal fazalı AMX üsulu ilə topologiya (1, 2) və funksionallıq növü üzrə (3, 4) paylanması. Bütöv xətlər – refraktometr, qırıq xətlər UB- spektrofotometr (254 nm). Adsorbent – Separon SGX NH₂, elüent – benzol (0.3ml/dəq), T=20-25°C.

Birinci nümunənin ədədi funksionallığının qiymətindən aydın görünür ki ($f_n = 0.5$), iki makromolekuldan biri ikiqat rabitəyə malikdir. Əgər nəzərə alsaq ki, tədqiq olunan nümunələrin tərkibində İQ-spektral analizlərin nəticələrinə görə C=C rabitələrindən başqa UB-sahəsində yaxşı udulan xromofor karbonil qruplarına aid zəif siqnallar müşahidə olunub, onda nisbətən aşağı intensivlikli piklərin funksional karbonil qrupları saxlayan poietilen makromolekullarına aid olduğunu demək olar.

Beləliklə, aprılan tədqiqatların nəticələrindən görünür ki, yüksək effektiv maye xromatoqrafiya üsullarının müştərək tətbiqi, YTPE istehsalının yan məhsullarının tərkibində makromolekulların bir sıra fərqli xüsusiyyətlərinə görə quruluş müxtəlifliklərinin aşkar edilməsinə imkan yaradır. Belə ki, əldə olunmuş nəticələrə əsasən analiz olunan YTPE nümunələrinin tərkibində MKP (EMX), topologiya və funksionallıq növü üzrə (normal fazalı AMX) quruluş müxtəliflikləri aşkar edilmişdir.

YTPE istehsalının yan məhsullarının tərkib və quruluşlarına dair alınmış nəticələr müxtəlif əvəzləmə reaksiyalarından istifadə edərək məqsədyönlü şəkildə polimer-anoloji çevrilmələr həyata keçirməklə müxtəlif xassəli plastifikatorlar, modifikatorlar və s. kimi istifadə oluna biləcək aşağı MK-lı polietilen əldə olunmasına imkan yaradır [6,7].

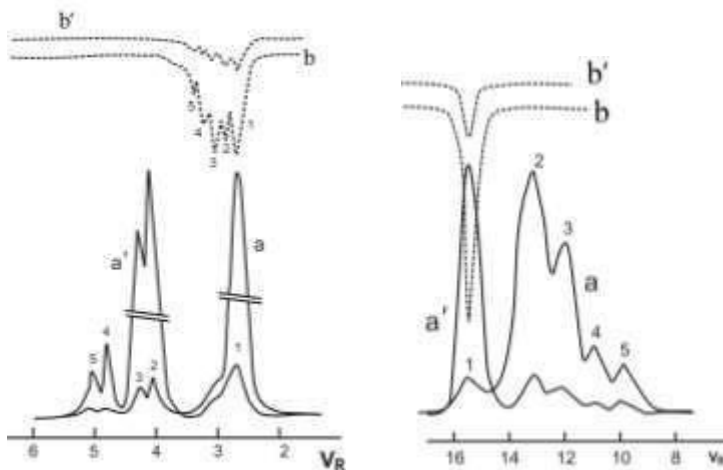
3.4 Təbii polisaxaridlərin və poliasetilenlərin bazidiomisetlərlə mikrobioloji sintezi zamanı quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqi

Bu bölmədə iki detektorlu EMX və tərs fazalı AMX üsulları ilə *Ganoderma lucidum* və *Pleurotus ostreatus* cinsli bazidiomisetlərdən istifadə etməklə mikrobioloji yolla sintez edilmiş polisaxaridlərin (PS) və poliasetilenlərin (PA) molekul-kütələsinə görə paylanmaları və funksional tərkibləri öyrənilmişdir. Tədqiqatda quruluş müxtəlifliklərini kompleks şəkildə analiz etməyə imkan verən, göstərilən üsulların iki detektorlu variantlarından (refraktometr və spektrofotometr) istifadə olunmuşdur. Həmin bazidial göbələklərin işlənməsi ilə əldə edilmiş sulu və efir ekstraktlarının EMX və AMX analizlərinin nəticələri 9-cu cədvəl, 17 və 18-ci şəkillərdə təqdim olunmuşdur.

Müəyyən olmuşdur ki, göstərilən göbələklərin hər iki mühitdə işlənməsindən əldə olunmuş nəticələr arasında böyük oxşarlıqlar var (şəkil 17). Hər iki halda AMX xromatoqramlarının xarakterinə görə belə nəticə çıxarmaq olar ki, analiz olunan məhsullar iki müxtəlif növ birləşmələrə aid olan fraksiyalar qarışığından ibarətdir. Belə ki, birinci fraksiya paralel olaraq həm refraktometrlə (a və a' ayrılırları, 1 piki), həm də UB-detektorla müşahidə edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, UB-detektorla qeydə alınan siqnallar multipletliyə malik olub müxtəlif intensivlikli 5 maksimumla xarakterizə olunmuşlar (b ayrısı, 1-5 pikləri). Bu hal, həmin fraksiyanın tərkibində UB sahəsində yaxşı udulan və funksional quruluşlarına görə fərqlənən 5 əlavə fraksiyanın olduğunu göstərir. Multiplet xarakterli UB siqnalların refraktometrlə müşahidə olunan fərdi monomodal xarakteri həmin fraksiyaların MK-larının eyni olması və təbii ki,

fiziki-kimyəvi parametrlərinin, o cümlədən optiki sıxlıqlarının yaxın olmaları ilə əlaqədardır.

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analizlərin nəticələrinə görə, 1-ci fraksiyanın tərkibində UB sahəsində fəal udulan çoxlu miqdar xromofor xassəli ikiqat və üçqat rabitələr saxlayan, yüksək doymamışlığa malik PA birləşmələrinə aid olduğu aşkar edilmişdir. Qalan dörd fraksiyanın isə, suda yaxşı həll olan və yalnız refraktometrik detektorla müşahidə olunan, UB sahədə udulmayan auksoxrom xassəli funksional hidroksil qrupları saxlayan PS-lərdən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir (*a* əyrisi, 2-5 pikləri). Xromatoqramların xarakterindən görünür ki, efir ekstraktının tərkibində PA miqdarı cəhətdən üstünlüyə malikdir (*a* əyrisi), sulu ekstraktlarda isə PS-lərin üstünlüyü görünür (*a'* əyrisi). Hər iki halda müvafiq bazidiomisetlərin biokütləsindən ayrılan PA və PS-lərin miqdarı 70-80%-ə çatır.



Şəkil 17. Bazidiomisetlərlə (*Ganoderma lucidum* və *Pleurotus ostreatus*) biosintez prosesində ayrılmış PA və PS qarışığının AMX ayrılırları.

Ekstragentlər: metil efiri (*a* və *b* ayrılırları) və su (*a'* və *b'* ayrılırları) Adsorbent-Separon SGX C-18, elüent-asetonitril+H₂O (75:25 %), 0.3 ml/dəq.

Şəkil 18. PA və PS qarışığının EMX üsulu ilə əldə edilmiş MKP ayrılırları. Ekstragentlər: metil efiri (*a* və *b* ayrılırları) və su (*a'* və *b'* ayrılırları). Adsorbent Separon SGX, elüent- DMFA, 0.3 ml/dəq, T=20-25 °C. Burada və 13-cü şəkildə detektorlar: refraktometr (bütöv xətlər) və UB-spektrofotometr (qırıq xətlər).

Göstərilən göbələklərin dərin kultivasiyası şəraitində yetişdirilməsindən əldə olunmuş biokütlədən aşağı polidisperslik dərəcəsinə malik ($M_w/M_n = 1.0-1.2$) PA və PS fraksiyaları ayırmaq mümkün olmuşdur. Cədvəldəki nəticələrdən görünür ki, *Ganoderma lucidum* və *Pleurotus ostreatus* cinsli bazidiomisetlərin biosintezindən əldə olunmuş biokütlənin hər iki ekstragentlə ekstraksiya zamanı oxşar qanunauyğunluqlar meydana çıxır. Bu ona dəlalət edir ki, göstərilən bazidiomisetlərin iştirakı ilə yetişdirilmiş biokütlənin təsir mexa-nizmi eynidir.

Cədvəl 9.

***Ganoderma lucidum* (fraksiya 1-7) və *Pleurotus ostreatus* (фракции 7-14) bazidiomisetləri ilə biosintez prosesində alınmış PA və PS –lərin molekulyar xarakteristikası. $V_R = C_1-C_2lgM$, $C_1=24.4$, $C_2=4$**

Fraksiya	Fraksiyanın miqdarı,%		MKP		M_w/M_n	$V_{R(max)}$	M_p^*
	ME	Su	M_w	M_n			
PA	74	6.04	180	80	1.0	15.35	180
Heksaoza	11	25	1085	1085	1.0	13.1	1085
Heptaoza	18	31	1260	1260	1.0	12.15	1260
OS	3.0	11.5	4390	3600	1.22	10.86	2430
OS	4.0	10	5450	4500	1.21	9.7	4730
OS(su)	-	-	1912	1260	1.82	-	-
OS(ME)	-	-	829	229	3.62	-	-
PA	71	8.0	180	180	1.0	15.35	180
Heksaoza	12	40	1085	1085	1.0	13.1	1085
Heptaoza	7.0	33	1260	1260	1.0	12.15	1260
OS	5.0	12	4600	3500	1.31	10.5	2985
OS	5.0	7.0	5600	4650	1.2	10.0	4000
OS(su)	-	-	1806	893	2.02	-	-
OS(ME)	-	-	855	244	3.5	-	-

Qeyd: OS-oligosaxarid; tünd rəqəmlər suda və ME-də ekstraksiya edilmiş OS-lərin ümumi MKP parametrləri. M_p^* - maksimumlara uyğun M_n .

Yalnız fraksiyaların miqdarı nisbətlərində bəzi fərqliliklər müşahidə edilmişdir. Belə ki, fraksiyaların MK-larının nisbətən geniş intervalda dəyişməsi, uyğun olaraq onların polidisperslik dərəcələrinin qiymətlərində də özünü göstərir. Bu zaman metil efiri ekstraktının polidisperslik dərəcəsinin ümumi qiyməti kifayət qədər

yüksək olub 3.62 və 3.5 təşkil edir, buna qarşı su ekstraktının uyğun parrametri isə aşağı olub 1.82 və 2.02-yə bərabərdir (cədvəl 9).

EMX və AMX rejimlərində UB-detektorla çəkilmiş xromatoqramların müqayisəsi göstərmişdir ki, axırıncı halda, yəni tərs fazalı AMX rejimində, sistemin poliasetilen birləşmələrinə qarşı selektivliyi daha yüksəkdir.

Göründüyü kimi, bu rejimdə qeyd edilmiş PA birləşmələrinin multiplet xarakteri (şəkil 14, *b* və *b'*) EMX rejimində monomodallıqla səciyyələnir (şəkil 18, *b* və *b'*). Birləşmələr aşağıdakı ardıcılıqla qeydə alınmışdır:

1 - tsis-undeka-3,9,10-trien-5,7-diin turşusu



2 - tsis-undeka-2-ene-4,6,10-triin turşusu



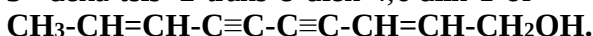
3 - tsis -nona-4-ene-6,8- diin turşusu



4 - tsis-undeka-3-ene -5,7,10- triin -1-ol-



5 - deka-tsis -2-trans-8-dien-4,6 diin-1-ol-



Beləliklə əldə olunmuş nəticələrə əsasən demək olar ki, seçilmiş xromatoqrafik analiz sistemi, biosintez şəraitini tənzimləməklə yanaşı, məhsulların tərkib və quruluşunun təyin edilməsi, eləcə də, ayrılıqda hər bir göbələk növünün təsir effektivliyinin müəyyən edilməsinə imkan yaradır. Əldə edilmiş nəticələrə əsasən PS və PA-nın alınma üsulu hazırlanmış, onların nisbətlərinin tənzimləyici amilləri aşkar edilmişdir [30,55,57].

NƏTİCƏLƏR

I. Mono detektor sistemində EMX üsulu ilə polimerlərin MK üzrə müxtəlifliklərinin tədqiqi:

•Oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyası şəraitində hava oksigeni ilə NaOCl-un sulu qələvi mühitində sintez edilmiş oliqofenil-, oliqotolil- və qraft-sooliqoanilin-azometinfenolların, QMP-ləri öyrənilmiş göstərilmişdir ki, sınaqdan keçirilən Şiff əvəzli

di-, tri- və oliqofenollar normal şəraitdə ikivalentli keçid metallarının asetatları ilə (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+}) qarşılıqlı təsir zamanı maqnit həssaslığına və bir sıra test mikrokulturlara qarşı antibiotik fəallığa malik, MKP parametrləri geniş diapozonda tənzimlənən, metalpolimer kompleksləri yaranır [2,3,4,8,20,38, 46,47,52];

•2- və 4-aminopiridinlərin oliqomerləşməsində istifadə edilən elektroliz üsulundan sonra, ilk dəfə olaraq yuxarıda göstərilən şəraitdə MKP-si geniş intervalda dəyişən oliqoaminopiridinlər sintez edilmiş və onların quruluş müxtəliflikləri ilə reaksiya şəraiti arasında əlaqələr müəyyənləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, tənzimlənən MKP parametrlərinə malik bu oliqomerlərin keçid metallarının asetatları ilə kompleksləri efirləşmə, hidroliz, amidləşmə, epoksidləşmə reaksiyalarında və digər proseslərdə yüksək effektiv katalizator kimi istifadə oluna bilərlər [1,2,3,4,8];

•Yenidən istifadə edilmiş xloralüminat ion mayelərinin və onların “ion maye” liqandları ilə tikilmiş Ti-lı komplekslərlə birgə istifadəsində α -olefinlərin oliqomerləşməsi gerçəkləşdirilmişdir. MKP tədqiq edilmiş, aşağı polidisperslikli və tənzimlənən MK-lı oliqonaftən quruluşuna malik məhsulların selektiv alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir [5,19,22];

•Oliqosulfoimidlərin, oliqoakrilatların, furan qatranlarının, malein anhidridinin α -olefinlərlə və (met)akril turşuları ilə binar və üçlü sopolimerlərinin, eləcə də poliamintiokarbamid makromonomerlərinin FEK oliqomerləşməsi proseslərinə eksklüziya xromatoqrafik nəzarət həyata keçirilərək elektroliz şəraitindən asılı olaraq tənzimlənən MKP parametrlərinə və funksionallığa malik uyğun oliqomerlər sintez edilmişdir [11, 14, 28, 31, 33, 36, 37, 39, 41, 42, 44, 53, 59, 60];

•Azotlu üzvi birləşmələrlə modifikasiya edilmiş monoalkil (C_8 - C_{12}) fenolformaldehid oliqomerlərinin və onların yüksək temperaturda soya yağıyla qarşılıqlı təsiri məhsullarının MKP-ləri tədqiq edilmiş, ilkin komponentlər və son məhsulların polidisperslikləri ilə oliqomerlərin modifikasiya dərəcəsi və kütlə nisbətləri arasındakı asılılıq müəyyənləşdirilmişdir [34, 40, 45, 48, 49].

II. İki detektorlu xromatoqrafik sistemdə EMX üsulu ilə polimerlərin quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqi:

•İki detektorlu yüksək effektiv eksklüziya və kritik xromatoqrafiya üsulları vasitəsilə metilbenzollar mühitində sintez edilmiş oliqoepixlorhidrinlərin quruluş müxtəlifliklərinin öyrənilməsi nəticəsində məhsulların tərkibində MKP ilə yanaşı funksionallıq növü üzrə paylanmaların da mövcud olduğu müşahidə edilmişdir. Belə ki, oliqomer məhsullarının tərkibində biri həlqəvi və altısı xətti olmaq üzrə müxtəlif molekul kütləsinə malik 7 növ bifunksional makromolekul aşkar edilmişdir [5, 35, 50];

•Poliaminlər və tiokarbamid əsasında makrozəncirində episulfid heterotsiklləri, nitril, amin, və amid qrupları, eləcə də dördlü amin və xlor saxlayan polifunksional polimer komplekslərinin MKP-si tədqiq olunmuşdur. Sintez şəraitindən asılı olaraq polimer komplekslərinin tərkibində ilkin komponentlərdən ibarət adduktlardan başlayaraq MK-sı 3500-4500 həddində olan oliqomerlərə qədər müxtəlif fraksiyalar aşkar edilmişdir. İki detektorlu xromatoqrafik analizlər nəticəsində nəzərdə tutulmuş funksionallıq və MK-ya malik polimer komplekslərinin alınma şəraiti müəyyənləşdirilmişdir [9, 12];

•Heksaxlor-norbornendikarbon turşusunun anhidridinin propilenqlikol və malein anhidridi ilə polikondensasiya reaksiyasının qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. İki detektorlu EMX üsulu ilə tədqiq olunan məhsulların tərkibində altı növ bifunksional makromolekul və ilkin reaksiya komponentlərinin müxtəlif variantda birləşməsindən əmələ gəlmiş fərdi adduktlar aşkar edilmişdir [26];

• İki detektorlu EMX üsulu ilə qliserin, ftal anhidridi və bitki yağları əsasında katalizator olaraq yeni sulfokationitlər və Ti-tərkibli metal-polimer nanokompozitlərini tətbiq etməklə alkid qətranlarının bir mərhələli sintez prosesi araşdırılmışdır. Katlizatorların təbiəti və reaksiya şəraitindən asılı olaraq alınmış alkid qətranlarının molekul kütlə paylanmalarının tənzimlənməsinin mümkünlüyü aşkar edilmişdir [22, 23, 27];

•YMX üsulu ilə təbii şəraitdə istismar zamanı YYPE əsasında polimer örtüklərinin molekul və funksional quruluşlarının dəyişmə dinamikası tədqiq edilmiş, eləcədə polietilen nümunələrinin üçxlorlu

natrium asetatla termolizi nəticəsində yaranan dixlorkarbenlə modifikasiyası prosesi öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, destruksiyaedici təbii amillərin təsiri ilə polimer örtüklərinin tərkibində ikiqat rabitə və karbonil qrupları saxlayan bir sıra aşağı molekul kütləsinə malik fraksiyalar meydana gəlir [10].

III. Çox ölçülü xromatoqrafik sistemdə polimerlərin quruluş müxtəlifliklərinin tədqiqi:

- EMX və normal fazalı AMX üsullarının birgə tətbiqi ilə YYPE istehsalının yan məhsullarının quruluş müxtəliflikləri öyrənilmiş, onların tərkibində MKP və FNP ilə yanaşı makromolekulların topoloji xüsusiyyətlərinə görə paylanmaların mövcud olması aşkarlanmışdır. Belə ki, göstərilən çox ölçülü xromatoqrafik sistemdə tədqiq edilən məhsulların tərkibinin uclarında C=C rabitələri saxlayan və saxlamayan funksional və qeyri-funksional səciyyəli xətti və şaxəli polietilen makromolekullarından ibarət olduğu müəyyən edilmişdir [6, 7];

- EMX və tərs fazalı AMX çox ölçülü xromatoqrafik analizlər α -heksenin aminləşmə məhsullarının, o cümlədən telomer fraksiyalarının tərkibində izomer quruluşları üzrə ayrılmaqların mövcud olduğunu göstərmişdir. Məlum olmuşdur ki, hər bir telomer fraksiyası üç izomer qarışığından ibarətdir və tədqiq olunan xromatoqrafik sistemdə onların ayrılması polyarlıqların azalması istiqamətində baş verir. Belə ki, ilk iki izomer hidrogenin 1,2- , 2,1-miqrasiyasından yaranmış daha polyar α - və β -oligoaminheksenə, üçüncü isə, çox güman ki, hidrogenin ikinci karbon atomundan üçüncüyə, ya da dördüncü karbon atomuna miqrasiyası ilə əmələ gəlmiş. Oligoheksenin nisbətən aşağı polyarlıqlı γ - izomerinə uyğundur [24, 43, 58];

- Naften turşularının poliqlikollarla və alkilolaminlə qarşılıqlı təsir reaksiyası məhsulları tədqiq edilmiş və onların quruluş müxtəlifliklərinin analiz üsulu işlənib hazırlanmışdır. Göstərilmişdir ki, efirləşmə reaksiyası şəraitini dəyişməklə alınan məhsulların tərkibində yaranan aşağı MK-lı mono-, di- və triefirlərin, eləcə də yüksək molekul poliefirlərin miqdarını tənzimləməklə neft deemulqatorlarının hazırlanmasında mühüm əhəmiyyəti olan

müxtəlif hidrofiliyyət dərəcəsinə malik qeyri-ionogen səthi aktiv maddələr almaq olar [51];

•EMX və AMX üsullarının müştərək tətbiqi (çox ölçülü xromatoqrafiya) sulfolaşmış polistirol və Ti-tərkibli nanokompozitlərdən ibarət katalitik sistemdə alınmış sintetik naftən turşularının alifatik efirlərinin tərkibində fərdi efirlərdən başqa, yan ifrat efirləşmə reaksiyası hesabına yaranan oliqoefirlərin olduğu müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, metal nanohissəciklərinin katalizatorların tərkibində olması aşağı qatılıqlarda reaksiya məhsullarının MKP parametrlərinin tənzimlənməsinə, həmçinin prosesdə bu və ya digər reaksiyanın üstünlüyünün artırılmasına imkan verir [29];

•İki detektorlu EMX və tərs-fazalı AMX xromatoqrafik sistemlərində *Ganoderma lucidum* və *Pleurotus ostreatus* mənşəli bazidiomisetlər istifadə olunmaqla alınmış təbii poliasetilen və polisaxaridlərin MKP-ləri və funksional tərkibləri tədqiq edilmişdir. Göstərilən göbələklərin dərin kultivasiyası şəraitində yetişdirilməsi zamanı onların mitsellərinin tərkibində müxtəlif MK-lı dörd polisaxarid və beş fərqli funksionallığa malik qoşulmuş rabitəli poliasetilen birləşmələri qeydə alınmış və ayırd edilmişdir [15-18, 21, 25, 30, 32, 55, 57].

DİSSERTASIYANIN MÖVZUSU ÜZRƏ DƏRC OLUNMUŞ ƏSƏRLƏRİN SİYAHISI

1. Рагимов, А.В. Синтез и исследование аминопиридинов / А.В. Рагимов, Р.Е.Кулиев, Г.Г.Гаджиев [и др.] // Высокомолек. соед., – Москва: 1993. А. Т.35. № 6. – с. 606-610.
2. Vilayetoğlu, A.V., İsmet Kaya, Ayşe Soyal, Martinova, E., Bektaş, N.R. Şiff-Baz oluşumu reaksiyonunda oliqofeniliminoazometinfenöl qraftcopolimerinin sentezi ve özellikleri // 13 Ulusal kimya kongresi, – Samsun: –31 Ağustos-4 Eylül, – 1999, – s.667.

3. Vilayetoğlu, A.V., Okkeş Demir, Bektasi, N.R. Şiff-Baz substituentli oliqofenölün sentezi ve araştırması / 13 Ulusal kimya kongresi, Samsun: – 31 Ağustos-4 Eylül, – 1999, – s.676.
4. Vilayetoğlu, A.V., Ismet Kaya, Hasan Topak, Bektaş, N.R. Fenilazometinfenölün oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun araştırması // 13 Ulusal kimya kongresi, – Samsun: – 31 Ağustos-4 Eylül, – 1999, – s.679
5. Бекташи, Н.Р. Высокоэффективная жидкостная хроматография олигоэпихлоргидринов / Н.Р.Бекташи, Д.Н.Алиева, Р.А.Джалилов [и др.] // Высокомолек. соед. Б, – Москва, – 2000. Т.42. № 10. – с. 1769-1774.
6. Bektashi, N.R, Dzhaferov, V.D, Azadaliyeva, G.N, Efendiev, A.A. HPLC investigation of structural homogeneity of side products of production of Highpressure polyethylene // International Workshop / Conference, Liquid Chromatographic Procedures for Separation of Macromolecules // Bratislava: –2001, – p.11.
7. Бекташи, Н.Р. Высокоэффективная жидкостная хроматография побочных продуктов производства полиэтилена высокого давления / Н.Р.Бекташи, В.Д.Джафаров, Ч.А.Чалабиев [и др.] // Аз. Хим. Журнал, – Баку: – 2001. №3, –s.52-56.
8. Рагимли, А.В. Синтез и свойства олиготолилазо-метинфенола / А.В.Рагимли, О.Демир, Н.Р.Бекташи [и др.] // Журнал прикладной химии, –Москва: 2002 т.75. Вып. 7. – с.1174-1179.
9. Caferov, V.A., Bektaş, N.R. Kükürt ve azot içeren episulfit polimer kompleksinin yüksek efektifli eksklü-

- zyon kromatografik araştırmaları // XVI ulusal kimya kongresi, – Konya: 10-13 eylül, – 2002, – s. 869.
10. Гулиев, С.А. Изучение химической модификации полиэтиленовых отходов методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии / С.А.Гулиев, Н.Р. Бекташи, Г.С. Шарифов [и др.] // Аз.хим журнал, – Баку: 2002. № 4. – с. 35-39.
 11. Бекташи, Н.Р., Кулиев, Э.М., Алиева, Д.Н., Бекташи, С.А., Асадов, Р.В. Эксклюзионная хроматография олигометакриловой кислоты синтезированной фотоэлектрохимическим методом // Тез. докл. V Бакинской межд. конф. по нефтехимии, Баку, 2002, С.258.
 12. Бекташи, Н.Р. Высокоэффективная эксклюзионная хроматография полифункциональных эписульфидсодержащих олигомеров / Н.Р.Бекташи, В.А.Джафаров // Высокомолек. соед. А, – Москва: – 2004. т. 46. № 12. – с. 2078-2083.
 13. Асланов, Т.А. Эпоксисульфоимидные олигомеры и термостойкие покрытия на их основе / Т.А.Асланов, У.М.Мамедли, И.Я.Ищенко [и др.] // Пластические массы, – Москва: – 2005. № 6. – с. 25-27.
 14. Bektaş, N.R. Fotoelektrokimyevi metodla sintez olunmuş oliqometakril turşusunun molekul kütle paylanmasının öyrənilməsi / N.R. Bektaş, E.M. Quliyev, S.A. Bektaş [və b.] // Az.kimya jurnalı, – Bakı: – 2007. №1. – s. 69-71.
 15. Salmanov, M.A. The study of the degradation ability of oil products and oil hydrocarbons by microscopic fungi isolated from the polluted coastal areas of the Absheron Peninsula of the Caspian Sea / M.A.Salmanov,

- M.G.Veliyev, S.R.Aliyeva [et al.] // International Journal “Ecoloji”, –Turkey: –2008. v.68. No 17. –p.59-64.
16. Велиев, М.Г., Бенгт Даниелсон, Салманов М.А. Биодegradация Бакинской нефти и углеводов микромицетами / Велиев, М.Г., Бенгт Даниелсон, Салманов М.А. [и др.] // Нефтехимия, – Москва: 2008. Т. 48. № 1. –с.55-61.
 17. Salmanov, M., Veliyev, M., Aliyeva, S., Babashly, A. Bektashi, N. Degradation of phenol and its derivatives by microorganisms of Caspian Sea // 23 National Chemistry Congress, – Sivas: –16-20 June, – 2009. – p.10.
 18. Salmanov, M.A., Veliev, M.G., Bektashi, N.R., Alieva S.R., Babashly, A.A. Chromatography Analysis of Degradation of Phenol and its Derivatives by the Microorganisms Isolatet from Caspian Sea // Chromatography-2009, –Trabzon: –26-29 September, – 2009. - p.33.
 19. Азизов, А.Г. Олигомеризация гексена-1 в присутствии каталитических систем на основе ионных жидкостей / А.Г.Азизов, Э.С.Калбалиева, Р.В.Алиева [и др.] // Нефтехимия, – Москва: – 2010. Т.50. №1. – с. 57-60.
 20. Bektaş, N.R. Graftkooligoazometinfenölün eksklüzyon kromatografik araştırması // 24 Ulusal kimya kongresi, – Zonguldak: –29 haziran-2 temmuz, –2010. – PS-29.
 21. Салманов, М.А. Биодegradация хлорсодержащих ароматических соединений бактериями, выделенными из Азербайджанского побережья каспийского моря / М.А.Салманов, М.Г.Велиев, А.А.Бабашлы [и др.] // Вестник МГОУ, серия естественные науки, – Москва: 2010, №2, – с.45-50.

22. Azizov, A.H. The new esterification of catalysts and the nature of reactions proceeding at esterification of synthetic naphthenic acids in their presence / A.H.Azizov, G.I.Amanullayeva, R.V.Aliyeva Bektashi [et al.] // Applied Catalysis A: General, –2011, 296. – p.20-33.
23. Азизов, А.Г. Одностадийный синтез алкидных смол в присутствии новых сульфокатионитных (нано) катализаторов / А.Г.Азизов, Г.И.Амануллаева, Р.В.Алиева [и др.] // Нефтехимия, – Москва: – 2011. т.51, №5. – с.376-381.
24. Bektaş, N.R. İki dedektörlü sıvı adsorpsiyon kromatografi yöntemiyle α -heksenin aminleşme ürünlerinin araştırması / 25 Uluslararası katılımlı Ulusal kimya kongresi, Türkiye, Erzurum, 28 haziran 2 temmuz, 2011, – S.207, – p.188.
25. Salmanov, M., Veliyev, M., Babashly A., Aliyeva. S., Bektashi, N. Biodegradation of alkyl aromatic hydrocarbons by bacteria isolated from Azerbaijan coast of Caspian sea // 25 National chemistry congress with international participation, – Erzurum: –June 28, – July 2, –2011, – BS-013, – p.113.
26. Бекташи, Н.Р. Хроматографическое исследование закономерностей синтеза галогенсодержащих ненасыщенных полиэфиров / Н.Р.Бекташи, А.М.Мустафаев, И.А.Гусейнов И.А. [и др.] // Журнал прикладной химии, 2011, т.84, Вып.7, С.1211-1216.
27. Амануллаева, Г.И. Исследование сложных алкилированных эфиров карбоновых кислот, полученных в присутствии (нано)катализаторов полимерного типа методом жидкостной хроматографии / Г.И.Амануллаева, Н.Р.Бекташи, Р.В.Алиева [и др.] // Нефтепе-

- переработка и нефтехимия, – Москва: – 2011. №10. – с.22-26.
28. Кулиев, Э.М., Асланов, Т.А., Бекташи, Н.Р. Олиго-п-ксилолсульфоимид в качестве отвердителя эпок-сидной смолы ЭД-20 // Конфер.посвященной 100-летию акад. А.М. Кулиева – Баку: 2012, – с.119.
29. Аскерова, Х.Г., Молекулярные характеристики олиоалкилнафтяных масел, полученных олигомеризацией C_8-C_{12} α -олефинов в присутствии (Ti-содержащих) ионно-жидкостных каталитических систем / Аскерова, Х.Г., Алиева Р.В., Азизов А.Н. [и др.] // Авто-газозаправочный Комплекс + Альтернативное топливо, – Москва: – 2013. № 3. – с. 22-26.
30. Бекташи, Н.Р. ВЭЖХ полисахаридов и полиацетиленов, полученных в процессе биосинтеза базидиальными грибами // IX межд. научно- практическая конф. «Новейшие научные достижения», – София: –17-25 марта, –2013, – с.61-69.
31. Кулиев, Э.М. Электрохимическая окислительная поликонденсация *n*-ксилолсульфимида в водных растворах серной кислоты / Э.М.Кулиев, Н.Р.Бекташи, Т.А.Асланов [и др.] // Аз.хим.журнал, – Баку: 2013. №2. – с.104-107.
32. Veliyev, M.G. Investigation of the process of biodegradation of aromatic hydrocarbons and phenols by a method of reversed phase high efficient liquid chromatography / M.G.Veliyev, M.A.Salmanov, N.R.Bektaghi [et al.] // Science Journal of Analytical Chemistry, – New York: 2013. v.1. No.4. – p. 7- 11.
33. Кулиев, Э.М. Фотоэлектрохимический синтез и молекулярно-массовое распределение олиго -*n*-ксилол-

- сульфоамида / Э.М.Кулиев, Н.Р. Бекташи, Т.А.Асланов [и др.] // Аз хим.журнал, – Баку: 2013. №3. – с.102-106.
34. Амирасланова, М.Н. Исследование ММР азотсодержащих моноалкил (C_8-C_{12}) фенолформалдегидных олигомеров и продуктов их взаимодействия с соевым маслом методом ГПХ / М.Н.Амирасланова, Р.В.Алиева, Н.Р.Бекташи [и др.] // Авто-газозаправочный Комплекс + Альтернативное топливо, – Москва: – 2014. № 1. – с. 30-34.
35. Bektaş, N.R., Bektaş, S.R. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi ile polimerlerin çeşitli özellikleri üzerine dağılımların araştırılması // 5 Ulusal polimer bilim ve teknolojisi kongresi, –Tokat: – 01-04 eylül, – 2014, – s.31.
36. Кулиев, Э.М. Молекулярно-массовое распределение продуктов реакции олигомеризации этилендиамидисульфоимида дисахаринкарбоновой кислоты, синтезированных методом фотоэлектрохимии / Э.М.Кулиев, Н.Р.Бекташи, Т.А.Асланов // Химические проблемы, – Баку: 2014. №. – с.169-173.
37. Кулиев, Э.М, Асланов, Т.А, Бекташи, Н.Р., Асланова, Э.Т. Фотоэлектрохимическая окислительная поликонденсация тетраметилендиамидосульфоимида-дисахарин карбоновой кислоты // Шахтахтинский-90, материалы респ. научной конф., – Баку: – октябрь, – 2015, – с.231.
38. Бекташи, Н.Р., Джафаров, В.Д. Эксклюзионная хроматография олигометилазометинфенола и металлокомплексов на его основе V Межд. конференция-школы

- по химии и физикохимии олигомеров // – Волгоград: – 1-6 июня, – 2015, – с.205.
39. Бекташи, Н.Р., Фотоэлектрохимическая олигомеризация β -хлорбутилметакрилата / Н.Р.Бекташи, Э.М.Кулиев // Евразийский союз ученых // 2015. часть 3. №7. С. 155-156.
40. Абдуллаева, Н.Р. Исследование молекулярно-массового распределения фенольформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот / Н.Р.Абдуллаева, М.Н.Амирасланова, Р.В.Алиева [и др.]. // Авто-газозаправочный Комплекс + Альтернативное топливо, – Москва: – 2016. № 9. – с. 14-21.
41. Кулиев, Э.М., Асланов, Т.А., Асланова, Э.Т., Бекташи, Н.Р. Способ получения полимеров на основе сульфоимидсодержащих мономеров методом фотоэлектрохимии // Конференция посвященная 50-летию Института Полимерных Материалов НАНА–Сумгайыт: – 20-21 октября, –2016, – с.48.
42. Кулиев, Э.М., Бекташи Н.Р., Керимов, А.Х., Асланов, Т.А., Оруджева, А.Т. Электрохимически инициированная окислительная поликонденсация 4-гидроксibuтилового эфира N, N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты // Тезисы докладов Бакинской межд. Мамедалиевский конфер. по нефтехимии, – Баку:– 4-5 октябрь, – 2016 – с.73.
43. Aslanov, T.A. 1,2-Hydrogen migration in aminoalkyl radicals in amination reactions of α -olephins / T.A.Aslanov, E.T.Aslanova, N.R.Bektashi [et al.] // Eur. Chem. Bull.,–Hungary: 2016, 5(11). – p. 495-500.

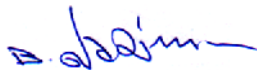
44. Bektaş, N.R., Quliyev, E.M., İşenko, N.Y. Aslanova, E.T., Babayeva, G.B., Cəfərov, V.C. Fotoelktrokimyəvi üsulla malein anhidridinin C₆, C₇ alken və (met)akril turşusu ilə birgə polimerləşməsi və molekul-kütlə paylanmaları // Akademik B.Q.Zeynalovun 100 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi-texniki konfrans, – Bakı, – 29-30 iyun, – 2017, – s.148.
45. Бекташи, Н.Р. Синтез и исследование молекулярно-массового распределения и структуры олигофенилазозометинфенола и металлокомплексов на его основе / Н.Р.Бекташи // Журнал «Нефтегазовые технологии и аналитика», – Москва: – 2017. №9. – с.14-19.
46. Бекташи, Н.Р., Джафаров, В.Д., Мамедов, Б.А. Синтез и исследования полимерных металлокомплексов на основе планарных олигофенолов с шиффовыми заместителями // Олигомеры -2017, Сборник трудов XII межд. конф.по химии и физикохимии олигомеров, Т.2, – Черноголовка: 16-21 октября – 2017. – с.31.
47. Амирасланова, М.Н. Исследование молекулярно-массового распределения моноалкил (C₈-C₁₂) фенол формальдегидных олигомеров, привитых со сложными эфирами олеиновой кислоты и алифатических спиртов методом гель-хроматографии / М.Н.Амирасланова, Р.В.Алиева, Н.Р.Бекташи [и др.] // Пластмассы, – Москва:–2017. №11-12. – с.3-5.
48. Амирасланова, М.Н. Исследование молекулярно-массовых характеристик азотсодержащих моноалкил (C₈-C₁₂) фенолформальдегидных олигомеров гель-хроматографическим методом / М.Н. Амирасланова, Н.Р. Абдуллаева, Р.В. Алиева [и др.] // Сорбционные и

- хроматографические процессы,- 2018. Т. 18. – Воронеж:–2018. т.18. №6. –с. 884-890.
49. Бекташи, Н.Р. Исследование структурной неоднородности олигомеров методами высокоэффективной жидкостной хроматографии / Н.Р.Бекташи // Сорбционные и хроматографические процессы, – Воронеж: –2018. т.18. № 1. – с. 64-72.
50. Бекташи, Н.Р. Жидкостная хроматография неионогенных поверхностно-активных веществ на основе нафтенных кислот / Н.Р. Бекташи // Журнал «Нефтегазовые технологии и аналитика», – Москва: – 2018. №6. – с.14-19.
51. Бекташи, Н.Р. Синтез и исследование металлополимерных комплексов на основе планарных олигофенолов с шиффовыми заместителями / Н.Р.Бекташи // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – Москва: – 2018. № 10. – с.48-53.
52. Бекташи,Н.Р.Фотоэлектрохимическая олигомеризация полиаминотиокарбамидных макромономеров / Н.Р.Бекташи // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – Москва: – 2019. № 8. – с. 140-145.
53. Бекташи, С.А., О механизме аппретирующего действия сополимеров малеинового ангидрида при формировании полимерного композита на основе полиэтилена и минеральных наполнителей / С.А. Бекташи, П.Ш. Алханов, М.М. Манафов, Г.Н. Кулиева, Н.Р. Бекташи, В.Д. Джафаров // Вестник инженерной академии Азербайджана – Баку: – 2020. т.12. №3. – с.81-86.

54. Бекташи, Н.Р. Исследование молекулярно-массового распределения природных полисахаридов и полиацетиленов методом многомерной хроматографии / Н.Р.Бекташи // Сорбционные и хроматографические процессы, – Воронеж: –2020. т.20. № 3. – с. 378-384.
55. Бекташи, Н.Р. Изучение ММР сополимеров малеинового ангидрида с α -олефинами и (мет)-акриловой кислотой и применение их в качестве аппретов при получении полимерного композита на основе ПЭНП и минеральных наполнителей / Н.Р. Бекташи, С.А.Бекташи, В.Д.Джафаров В сборнике «Современные проблемы науки и образования», Российская Академия Естествознания, 2020. Т.19. С. 55-61.
56. Бекташи, Н.Р., Бекташи, С.А., Джафаров, В.Д., Жидкостная хроматография природных полисахаридов и полиацетиленов // IX международная конференция. Физикохимия растительных полимеров. Сев. (Арктич.) федер. ун-т им.М.В.Ломоносова. – Архангельск: 30 июня-02 июля, – 2021, – с.22.
57. Aslanova, E.T., Synthesis of saccharin-6-carboxylic acid oligotrietherotrisulfoimide / E.T. Aslanova, B.A. Mammadov, N.R. Bektashi // Processes of petrochemistry and oil refining - Baku: - 2021. No. 3. - p.409-415.
58. Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Бекташи С.А., Искандарова Э.Г., Джафаров В.Д. Синтез бинарных и терсоолигомеров малеинового ангидрида с α -олефинами и (мет)акриловыми кислотами методом фотоэлектрохимии // Олигомеры -2022, XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров посвященная 110-летию со дня рождения А.А. Берлина Суздаль, 19 – 24 сентября 2022, с. 22.
59. Бекташи, Н. Р. Эксклюзионная хроматография фурановых смол синтезированных электро (фото)-

химическим методом / Н. Р. Бекташи, Э. М. Кулиев, В. А. Джафаров [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 1. - с. 86-95.

60. Бекташи, Н.Р., Фотоэлектрохимический синтез и молекулярно-массовое распределение бинарных и тройных соолигомеров малеинового ангидрида с α -олефинами и (мет)акриловой кислотой Н. Р. Бекташи, Э. М. Кулиев, С.А. Бекташи [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – Москва: – 2023. № 8. – с. 29-34.



Dissertasiyanın müdafiəsi 06 iyun 2024-cü il tarixində saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1143, Azərbaycan Respublikası, Bakı ş., H.Cavid pr., 113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında (www.kqkiamea.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 06 may 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlaragöndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 25.04.2024-cü il
Kağızın formatı: 60x84^{1/16}
Həcm:76021
Tiraj: 30