АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ И СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность: 2304.01 – Химия макромолекул

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Бекташи Назимхикмет Рауф оглы**

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
доктора наук

Баку-2024

Диссертационная работа выполнена в отделе «Физико-химического анализа» Института Полимерных Материалов Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики

Научный консультант: член.корр. НАНА д.х.н., професссор
Валех Джаббар оглы Джафаров

Официальные оппоненты: действительный член. НАНА
доктор химических наук, профессор
Меджидов Аждар Акбер оглы
член корреспондент НАНА
доктор химических наук, профессор
Алиев Тофик Аббасали оглы
член корреспондент НАНА
доктор химических наук, доцент
Аббасов Алиаддин Дайян оглы
доктор химических наук, профессор
Алосманов Расим Мирали оглы

Диссертационный совет под регистрационным номером ED 1.15 Высшей Аттестационной Комиссии Азербайджанской Республики действующий на базе Института Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Нагиева Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики

Председатель диссертационного совета:
_____
доктор химических наук, академик
Тагиев Дильгам Вабир оглы

Ученый секретарь диссертационного совета:
_____
доктор философии по химии, доцент
Мамедова Ульвия Ахмет кызы

Председатель научного семинара:
_____ Н. Зейн.
доктор химических наук, доцент
Зейналов Низами Аллахверди оглы

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности диссертационной работы: Синтез полимеров с заданными свойствами и создание материалов на их основе одно из актуальных направлений современной полимерной химии. В связи с этим при характеристике полимера важное значение имеет наличие информации о его структурной неоднородности. Структурная неоднородность, являющаяся важнейщим свойством полимеров, включает в себя неоднородность по молекулярной массе (молекулярно-массовое распределение - ММР), по числу и типу концевых функциональных групп - распределению по типам функциональности (РТФ), по топологической структуре макроцепи (наличие линейных, разветвленных и циклических макромолекул), в случае сополимеров, распределение по длине полимерных блоков и т.д.[1] В этой связи, для развития и совершенствования методов синтеза необходимо установить связь между структурной неоднородностью и свойствами полимеров. Таким образом, актуальность изучения структурной неоднородности связана с задачей разработки путей направленного синтеза полимеров регулируемого строения[2]. В решении этого вопроса методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), а именно, эксклюзионной и адсорбционной ВЭЖХ (ЭЖХ и АЖХ) занимают особое место. Для того, чтобы охарактеризовать различные типы структурной неоднородности используют также комбинацию различных хроматографических методов и детекторов, селективных к определенному виду неоднородности. Этот метод анализа часто называют многомерной хроматографией. Критическая хроматография или хроматография в точке фазового перехода от адсорбции макромолекул к эксклюзии целенаправленно используется в

---

[1] Kricheldorf, Hans. Polycondensation. History and new rezults / 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 .

настоящее время для изучения особых видов структурной неоднородности, таких как неоднородность по концевым группам, по составу сополимеров, по топологии.

При выяснении механизма полимеризационных процессов, важное значение имеет комплексное изучение различных типов структурных неоднородностей, чему мало уделено внимания в известной литературе.

Определение распределения структурной неоднородности в составе ряда синтезированных и существующих полимерных соединениях, исследуемых в работе, позволяет путем целенаправленного проведения полимераналогичных превращений получить полимерные и полимерно-композиционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами различного назначения, биологически активные материалы на полимерной основе, а также противомикробные лекарственные препараты различного действия и т.д.

Объекты и предмет исследования. Объектами исследования диссертационной работы были полимеры разных классов - олигоазометинфенолы и металлополимерные комплексы на их основе, олигоэпихлоргидрины, фенольформальдегидные олигомеры, олигоакрилаты, эписульфидные олигомеры, олигосульфоимиды, фурановые смолы, полиэтилен и олигомеры α-олефинов, полиэфиры различных классов, природные полисахариды и т.д. Предметом исследования является изучение структурной неоднородности указанных полимеров.

Цель и задачи исследования: Изучение структурной неоднородности названных выше классов полимеров и установление взаимосвязи молекулярной неоднородности с условиями синтеза с целью направленного регулирования свойств конечных продуктов. С этой целью основные задачи исследования сформулированы следующим образом:

- Разработка новых эффективных хроматографических систем, позволяющих анализировать различные типы структурной неоднородности макромолекул, проявляющихся в ходе полимеризационных, а также процессов деструкции

полимеров, которые могли бы выявить закономерности, протекающие при этом в основополагающих и побочных реакциях.

-С применением комбинированной или многомерной ВЭЖХ включающей, в частности двухдетекторной ЭЖХ и АЖХ на нормальной и обращенной фазах, в изократическом и в градиентном (критическая хроматография) режимах элюирования, охарактеризовать происходящие превращения продуктов, образующихся при внутри- и межмолекулярном взаимодействии макромолекул в испытываемых(изучаемых) в работе ряда полимерных (олигомерных) систем.

-Количественная оценка разделения фракций разного функционального состава и параметров ММР в составе объектов исследования и установить взаимосвязи их образования с условиями реакции.

Основные положения выносимые на защиту:

1. В условиях окислительной поликонденсации, с помощью кислорода воздуха и NaOCI в водно-щелочной среде, получение олигоаминопиридинов и олигофенолов с Шиффовыми заместителями и их полимерных комплексов с двухвалентными переходными металлами (Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} и Pb^{2+}) с регулируемыми параметрами ММР, обладающие высокими тепло- и термостойкостью, магнитной чувствительностью и антибиотической активностью против ряда тестмикрокультур.

2. В присутствии рециркулируемых хлороалюминатных ионных жидкостей, а также в сочетании их с Ti-содержащими комплексами с привитимы «ионно-жидкостными» лигандами осуществление олигомеризации α-олефинов с олигоалкилнафтеновой структурой с низкой полидисперсностью и регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками.

3. Фотоэлектрохимический синтез олигосульфоимидов, олигоакрилатов, фурановых смол, бинарных и тройных сополимеров МА с α-олефинами и (мет)акриловой кислотой, а также полиаминотиокарбамидных макромономеров с регулируемыми параметрами ММР и функциональностью.

4. Результаты исследования структурной неоднородности олигоэпихлоргидринов, синтезированных в среде метилбензолов методом двухдетекторной эксклюзионной и критической хроматографии, а также поликонденсации ангидрида норборнендикарбоновой кислоты с пропиленгликолем и метакриловой кислотой позволяющие получить бифункциональных олигомеров разного типа и различными параметрами ММР.

5. Синтез полифункциональных полимерных комплексов на основе полиаминов и тиокарбамида, содержащих в макроцепи эписульфидные гетероциклы, нитрильные, аминные и амидные группы, а также фрагменты четвертичных аминов и хлора, позволяющий установить необходимые условия получения полимерных комплексов с заданной функциональностью и ММ.

6. Результаты исследования (многомерная хроматография-ЭЖХ, АЖХ) по изучению неоднородности низкомолекулярных побочных продуктов производства ПЭВД, продуктов аминирования α-гексена, неионогенных ПАВ на основе нефтяных нафтеновых кислот и полигликолей, а также природных полисахаридов и полиацетиленов, полученные в процессе биосинтеза, источниками которых являлись базидиомицеты рода *Ganoderma lucidum* и *Pleurotus ostreatus*.

Научная новизна исследования: Методом многомерной хроматографии при сочетании различных вариантов двухдетекторной АЖХ и ЭЖХ в составе исследуемых олигомеров были установлены такие типы неоднородности, как ММР, РТФ, по топологии, распределение макромолекул по изомерной структуре и т.д.

- С применением критической ВЭЖХ в составе продуктов олигомеризации эпихлоргидрина параллельно фиксированы распределение по ММ и функциональности, были обнаружены 7 типов, в том числе один циклический и 6 линейных бифункционалных макромолекул с различными параметрами ММР.

- Разработана двухдетекторная хроматографическая система, за счет которой удалось установить распределение по изомерной структуре в составе побочных олигомерных фракций, образующихся при аминировании α-олефинов.

- Параллельная интерпретация показаний различных детекторов позволила установить в составе вторичного продукта ПЭ высокого давления трех типов структурной неоднородности – по ММР, РТФ, а также по топологической структуре и, следовательно, обнаружены два типа разветвленных макромолекул, состоящих в свою очередь из функциональных (с двойной связью) и бесфункциональных (без двойных связей) фрагментов макромолекул полиэтилена.

- По результатам хроматографических исследований и спектральных анализов изучены свойства ММР и РТФ неионогенных ПАВ на основе алкоксипроизводных и алкилоламидов нафтеновых кислот, были выявлены би- и трифункциональные макромолекулы с концевыми ОН и СООН группами в различных сочетаниях и установлена их связь с ПАВ свойствами.

- В многомерной хроматографической системе с применением двухдетекторной ЭЖХ и АЖХ исследованы также ММР и фракционные составы природных полисахаридов и полиацетиленов, образующихся при микробиологическом синтезе с базидиальными грибами.

Теоретическая и практическая значимость исследования: Проводимые исследования имеют теоретическую и практическую ценность, так как полученные результаты указывают на возможность регулирования свойства и состава полимеров, а также материалов на их основе путем изучения структурной неоднородности в различных условиях синтеза.

Полученные результаты исследования структурной неоднородности, в различных реакционных условиях, могут быть использованы при получении следующих олигомеров, с заданными структурными параметрами и разными фракционными составами: олигоаминопиридинов,

олигофенилазометинфенолов и полимерных металло-комплексов на их основе, низкомолекулярных полиоакрилатов, низкомолекулярных олигомеров α-олефинов, полиэфиров на основе синтетических и нефтяных нафтеновых кислот, олигоэпихлоргидринов, олигосульфоимидов, серосодержащих линейных полиаминов, галогенсодержащих ненасыщенных полиэфиров на основе гексахлор-норборнендикарбоновой кислоты, а также при синтезе фенольформальдегидных олигомеров модифицированных азотсодержащими органическими соединениями и продуктов их высокотемпературного взаимодействия с соевым маслом и т.д.

Практическое значение имеют результаты изучения структурной неоднородности вторичного продукта производства полиэтилена высокого давления (ПЭВД), а также продукты вторичной обработки материалов на основе полиэтилена.

Разработанная хроматографическая методика исследования процесса образования природных полимеров и индивидуальных органических веществ микромицетами (базидиомицеты и т.д.) путем микробиологической деградации открывают возможности для синтеза индивидуальных органических соединений технологически легким путем, не требующего больших экономических затрат.

Большинство из исследуемых объектов являются важными как с практической, так и с фундаментальной(теоретической) точки зрения и могут быть использованы при изучении закономерностей различных процессов поликонденсации, катионной полимеризации органических окисей, процессов синтеза олигомеров низкомолекулярных α-олефинов, побочных реакций производства ряда промышленных полимеров, процессов старения при эксплуатации полимерных материалов а также при изучении процессов микробиологического синтеза природных полимеров и т.д.

Апробация и применение. По материалам настоящей работы были представлены доклады на следующих Республиканских и Международных научных конференциях:

XIII, XVI, XXIII, XXIV, XXV, XXXIV National Chemistry Congress (Samsun-1999, Konya -2002, Sivas -2009, Zonguldak-2010, Erzurum -2011, Yalova-2023), 9 National chromatography congress (Trabzon, 2009), V и IX Бакинской международной нефтехимической конференции (Баку, 2002, 2016), International Workshop/Conference, Liquid Chromatographic Procedures for Separation of Macromolecules (Bratislava, 2001), Республиканской научной конференции посвященной 95- и 110-летию академика М.Ф. Нагиева (Баку, 2003 и 2018) 21 National Biology Congresses with international participation IX международной научно-практической конференции - Новейщие научные достижени - (София, 2013), V Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi kongresi (Tokat, 2014), V и VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2015, Черноголовка, 2017), AMEA Polimer Materialları İnstitutunun 50 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans, (Sumqayıt 2016), Международной научно-технической конференции посвященной 100-летию академика Б.Г.Зейналова (Баку, 2017), Международной конференции «Современные проблемы науки и образования» (Москва, 2020), IX международной конференции по физикохимии растительных полимеров (Архангельск, 2021). Республиканская конференция, посвященная 90-летию академика С. Алиева (Баку, 2023).

Название организации в которой выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа выполнена в отделе «Физико-химического анализа» Института Полимерных Материалов Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из оглавления, перечня условных обозначений, введения (12553 знаков), 5 глав и выводов. Библиография состоит из 282 наименований. Диссертационная работа изложена на 285 страницах машинописного текста, включая 70 рисунков и 48 таблиц. Общее количество знаков в диссертационной работе (без учета, таблиц, рисунков и списка литеатуры) составляет 308956, в том числе 34313 (первая глава),

10052 (вторая глава), 137553 (третья глава), 55415 (четвертая глава), 511523(пятая глава) и 6672 знаков (выводы).

Публикации по теме диссертации. Результаты исследования отражены в 60 печатных работах, из которых 36 статей в республиканских и иностранных научных изданиях, 24 тезисов докладов республиканских и международных конференций.

Личный вклад автора. Работа Бекташи Н.Р. является самостоятельной научно-исследовательской работой, которая свидетельствует о профессиональной компетенции её автора. Соискатель самостоятельно определил цель и задачи исследований, грамотно выбрал, и умело использовал соответствующий поставленной задаче набор хроматографических методов анализа, непосредственно участвовал в проведении экспериментов по всем разделам работы, проанализировал и обобщил результаты исследований, лаконично сформулировал выводы

Во введении автор обосновывает актуальность темы, определяет объект и предмет, цель и задачи исследования, методологические основы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость. **В первой главе** представлен обзор и анализ литературы, посвященный изучению структурной неоднородности полимеров. Обзор составлен в хронологическом порядке. **Во второй главе** рассмотрены особенности практического применения этих методов, представлены конкретные хроматографические условия проведения анализов, а также приводится краткое описание объектов и других физико-химических методов исследований. **Третья глава** посвящена исследованию молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной жидкостной хроматографии в монодетекторной системе. **В четвертой главе** приводятся результаты исследования структурных неоднородностей полимеров, осуществленных методом двухдетекторной жидкостной хроматографии. **В пятой главе** приведены результаты комплексного изучения различного рода структурных неоднородностей в многомерной

хроматографической системе. **В заключении** перечислены основные результаты и выводы, полученные в диссертации, а также, представлен список цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование неоднородности полимеров по ММ методом ЭЖХ в монодетекторной системе хроматографирования

Традиционным методом определения ММ и ММР полимеров является эксклюзионная или гель-проникающая хроматография с использованием рефрактометрического детектора. Во время анализа с помощью рефрактометрического детектора получают информацию о молекулярной неоднородности полимера. Ниже представлены результаты исследований ММР полимеров, синтезированных различными методами полимеризации.

1.1 Синтез и исследование ММР и структуры олигофенилазометинфенола и металлокомплексов на его основе Эксклюзионно-хроматографические исследования ММР продуктов олигомеризации фенилазометинфенола (ФАМФ) (рис. 1) показали, что олигофенилазометинфенол (ОФАМФ-1) состоит из смеси ди- и тримеров, а другие две фракции (ОФАМФ-2, ОФАМФ-3) являются олигомерами с M_n и M_w 880, 920 и 2070, 2200) соответственно. Степень полидисперсности этих соединений высокие и колеблются в незначительных пределах M_w/M_n =2,35-2,4. В отличие от ОФАМФ-1, ОФАМФ-2 и ОФАМФ-3 состоят из двух - низко- и высокомолекулярных фракций (НФ, ВФ) резко отличающихся по параметрам ММР.

Динамику превращения ФАМФ в ходе процесса контролировали методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии при УФ-спектрофотометрическим детектировании по изменению площади соответствующего пика. Структура ОФАМФ состоящий из ФАМФ звеньев следующая:

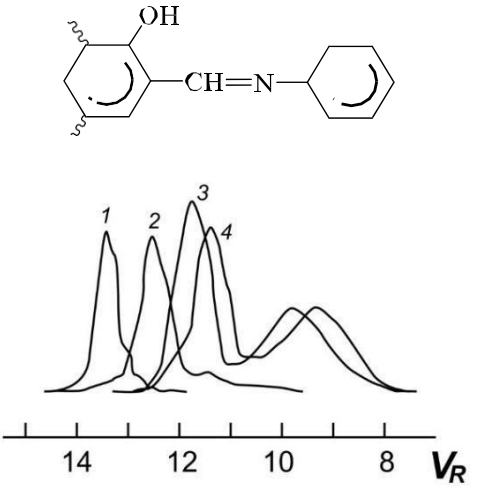


Рис. 1 Эксклюзионные кривые ММР ОФАМФ и металлокомплексов на его основе.

Первый пик на кривой ММР указанных соединений с максимумом при V_R=13.5 относится к преобладающей по содержание 65-85% олигомерной фракции с M_w и M_n 890 и 730. Как следует из рисунка ОФАМФ-2 и ОФАМФ-3 (кривые 3 и 4) характеризуется значительно высоким ММ, значения которых меняются в невысоком интервале (M_n = 6140, 6300 и M_w =6300 и 7100).

Синтезированные олигомеры при комнатной температуре взаимодействуют с ацетатами металлов Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} в смеси метанол-диоксан. При этом растворы сразу окрашиваются в красно-коричневый (Co^{2+}), желто-коричневый (Ni^{2+} и Zn^{2+}) и темно-зеленый (Cu^{2+}) цвета и через 15-20 минут образуются осадки. При кипячении реакционной смеси образуются металло-полимерные комплексы (МПК) с количественными выходами. После выделения из реакционной смеси и сушки эти комплексы приобретают серые и темно-коричневые окраски. Они частично растворяются в ДМФА и при взаимодействии с концентрированной серной кислотой и водными растворами щелочей разлагаются в растворимые продукты. МПК ОФАМФ-1 и ОФАМФ-2 не плавятся до 250^0С. Гравиметрические анализы золы показали, что комплексы ОФАМФ-2 содержат в составах

Zn^{2+} -9,70 % (14.36%), Cu^{2+} - 12.23 % (14.01%), Co^{2+} - 11.75% (13.11), Ni^{2+} 11.02% (13.08 %). ОФАМФ-3 в водном растворе активно реагирует с ацетатом Cu^{2+} и полностью выпадает в осадок. При этом коричневый цвет превращается в зеленый.

Результаты ЭЖХ исследований олигомерных продуктов ФАМФ, в частности, изучение динамики изменения их ММР при переходе в комплексную форму указывает на весьма сложный механизм протекания процесса. Показано, что формирования МПК протекает одновременно с понижением ММ макромолекул за счет обрыва цепи с отщеплением более коротких цепей, а также с повышением ММ олигомеров за счет образования мостиковых межмолекулярных связей [1, 2, 3, 4, 8, 20, 38, 46, 47, 52].

1.2 Ионные жидкости в качестве катализаторов при синтезе олигомеров с регулируемыми параметрами ММР

В последние годы широкое применение получают синтетические полиальфаолефиновые масла (ПАОМ), мировое производство которых в настоящее время превышает~400 тыс. т в год. Срок эксплуатации синтетических смазочных материалов может достигать 8000 ч (нефтяных масел – всего 500-2000 ч). Особенно жесткие требования ко всем видам масел предъявляются по степени их остаточной ненасыщенности, что связано с требованиями их термоокислительной стабильности. Указанные свойства ПАОМ во многом и зависят от характера молекулярно-массового распределения (ММР). Так наиболее узкие значения ММР положительно влияют на их эксплуатационные свойства. В настоящей работе с применением ЭЖХ, а также масспектрометрии исследованы динамика изменения ММР и фракционного состава, а также структура олигоалкилнафтеновых масел, получаемых в процессе олигомеризации C_8–C_{12} α-олефинов в присутствии новых эффективных ионножидкостных каталитических систем (ИЖКС-1) на основе $[(C_2H_5)2NH_2]+[Al_2Cl_7]^-$ и их модификатов с Ti-фенолятными комплексами (ИЖКС-2).

Представлены результаты эксклюзионно-хроматографических исследований продуктов олигомеризации α-олефинов (C_6-C_{12}) синтезированных в присутствии рециркулируемых катализаторов на основе хлоралюминатных ионных жидкостей, а также в сочетании их с Ti- и Ni-содержащими комплексами с привитыми «ионно-жидкостными» лигандами. Установлено, что в зависимости от условия синтеза наблюдается рост макроцепей в процессе олигомеризации при переходе из одной каталитической систем в другую. А также выявлены условия получения олигомеров с регулируемыми параметрами ММР с определенными значениями ММ.

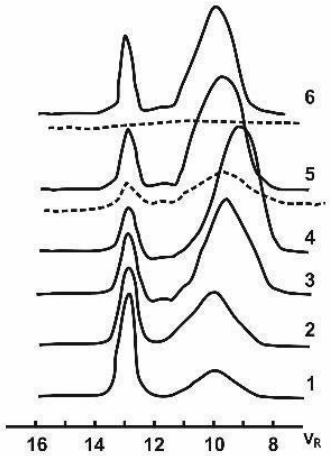


Рис. 2 Кривые ММР продуктов реакции олигомеризации α-октена (кривые 1 и 2), α-децена (кривые 3 и 4) и α-додецена (кривые 5 и 6), синтезированных в присутствии ИЖКС-I и ИЖКС-II.

Так, в составе реакционных продуктов обнаружены низкомолекулярные фракции (НМ) пентамеров и тетрамеров (V_R = 12) и высокомолекулярные фракции (ВМ) по значению ММ меняющихся в сравнительно широких пределах –3000-6890 (M_w) и 2500-5300 (M_n) (V_R = 8-12). Во всех случаях при образовании олигомеров переход от каталитической системы типа ИЖКС-I на ИЖКС-II сопровождается с повышением их ММ. Например, в составе масляной фракции (ОФ-2) олигооктена, полученной

при перегонке реакционного продукта выше 350 ^{0}C, переход на каталитическую систему ИЖКС-II сопровождается с повышением в составе олигомеров значения M_w и M_n, отвечающие ВМ олигомерам, от 3000 до 3900 и от 2500 до 3700 соответственно (табл. 2, образцы 1 и 2).

Таблица 1

Характеристики ММР олиго- α-олефинов (C_8–C_{12}), синтезированных в присутствии ИЖКС-I и ИЖКС-II ($V_R = C_1$–C_2 lg$M$, где $C_1 = 24.4$, $C_2 = 4$)

№	М-р	К-р	НМФ, %	ММР			V_R max	M_p
				M_w	M_n	M_w/M_n		
1	α-C_8	ИЖКС-1	25	3000	2500	11.2	10.68	2720
2		ИЖКС-2	15	3900	3700	1.05	10.00	3800
3	α–C_{10}	ИЖКС-1	20	4450	3740	1.19	9.96	4100
4		ИЖКС-2	15	5180	4540	1.14	9.60	4860
5	α–C_{12}	ИЖКС-1	20	4820	4310	1.12	9.76	4580
6		ИЖКС-2	10	6890	5300	1.30	9.28	6100

Примечание– образцы 1 и 2 пентамеры, 3–6 тетрамеры. M_p – ММ в максимуме пиков.

Наблюдается снижение количества НМ фракции от 25 до 15 % и соответственно фиксируется падение интенсивностей соответствующих пиков (рис. 2, кривые *1* и *2*). Следует отметить, что переход на каталитическую систему ИЖКС-II в случае олигомеризации α-децена и α-додецена также происходит с уменьшением количества НМ фракции в составе полученных продуктов и интенсивностисоответствующих пиков. При этом обнаруживаются аналогичные закономерности.

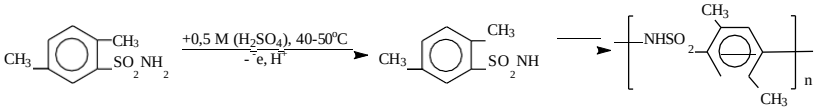
Полученные углеводороды названы олиго-алкилнафтеновыми углеводородами, а синтетические масла с соответствующей структурой – олиго-алкилнафтеновыми маслами. Наличие нафтеновых колец и отсутствие двойных связей (или присутствие в незначительных количествах) в этих продуктах приводят к использованию их в дальнейшем без процессов гидрирования. Выявлена возожность селективного получения продуктов с олигоакилнафтеновой структурой с узким ММР, характеризующихся отсутствием двойных связей.

Установлена, возможность регулирования ММ олигомерных продуктов изменением мольного соотношения компонентов каталитической системы [5, 19, 22].

1.3 Олигомеры п-ксилолсульфамида

Серосодержащие полиимиды, полиэфироимиды и полиамидоимиды часто используются в качестве ингибиторов коррозии стали в кислых средах, а также в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20. Серосодержащие полиимиды, полиэфироимиды имеют высокую термическую устойчивость и хорошую растворимость.

Приведены результаты исследования процесса получения олигомеров *п*-ксилолсульфамида методом электролиза в водном растворе серной кислоты при температуре 40-50°С. Предлагается следующая полная схема электрохимической окислительной поликонденсации *п*-ксилолсульфамида.



Состав и структура полученного олигомера определены методом ИК спектроскопии. Было установлено, что интенсивность полос поглощения в областях 1320-1350 и 1140-1180 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи SO_2N. Изучено влияние количества пропущенного электричества (Q) на процесс электрохимической окислительной поликонденсации *п*-ксилолсульфамида. Установлено, что при увеличении количества электричества от 8 до 14 А·ч выход синтезированных олигомеров *п*-ксилолсульфамида увеличивается от 52 до 75% по веществу.

При изучении влияния плотности тока, на выход полученных олигомеров высокое значение наблюдается при плотности тока 0,1А/$см^2$ и составляет 75%. При дальнейшем увеличении плотности тока выход полученных олигомеров уменьшается, что связано с перегреванием электролита,

способствующего, по-видимому, протеканию побочных реакций. Молекулярная масса и молекулярно-массовые распределение синтезированных продуктов изучены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в эксклюзионном режиме.

Таблица 2

Результаты влияние количества пропущенного электричества (Q) на ММР продуктов реакции радикальной окислительной поликонденсации *п*-ксилолсульфамида, инициированной электрохимическим током.

Образец	Количество электричества, Q, А·ч	Превращение, %	ММР			Выход олигомера, %
			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

Из результатов эксклюзионно-хоматографических исследований, продуктов реакции радикальной окислительной поликонденсации *п*-ксилолсульфамида, представленных в таблице 2, видно, что превращение исходного мономера в значительной степени зависит от количества пропущенного тока. Так, наименьший выход олигомера зафиксирован при значении Q=8 А·ч. В этом случае количество непрореагировавшего мономера в составе реакционной смеси продукта оказалось 65%, т. е. количество образующегося олигомера составляет 35% (образец 1). Дальнейший рост значения количества пропущенного тока до 14 А·ч приводит к повышению выхода до 75% (образец 3). Как и следовало ожидать, наблюдается тенденция роста M_w и M_n образующихся олигомеров в пределах 3200, 4200 и 2450, 3150 соответственно. Любопытно отметить, что при этом степень полидисперсности у получившихся олигомеров меняется в незначительных пределах (1.3-1.33), т. е. порядок роста молекулярной массы олигомеров с увеличением количества пропущенного тока не меняется, что говорит об однородности структуры макромолекул формирующихся олигомеров в различных значениях Q.

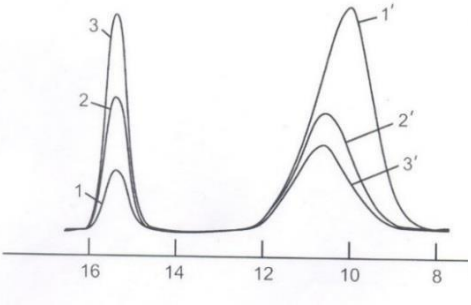


Рис. 3 Кривые зависимости ММР продуктов радикальной ОП *п*-ксилолсульфамида, инициированной электрохимически, от количества Q. Кривые 1 (1'), 2 (2') и 3 (3')-Q=8, 12 и 14 А·ч соответственно.

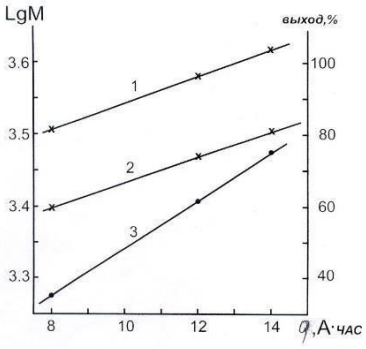


Рис. 4 Динамика изменения M_w (кривая 1), M_n (кривая 2) и выходов продуктов (кривая 3) радикальной окислительной поликонденсации *п*-ксилолсульфамида, инициированной электрохимически, в зависимости от Q.

Из полученных результатов и по кривым ММР синтезированных продуктов хорошо видно, что они обладают бимодальностью (рис. 3). Первая из них характеризует непрореагировавшую часть мономера (кривые 1-3), а вторая – образующийся олигомер (кривые 1'-3'). При этом по мере увеличения Q, пропущенного через среду, меняется соотношение между модальностями кривых в соответствии с их значениями, указанными в таблице. Наблюдается также

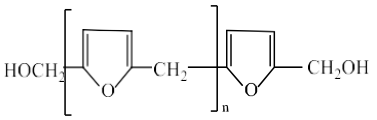
синхронное смешение кривых ММР олигомеров в сторону высоких молекулярных масс.

Аналогичные выводы также получаются из характера кривых, представленных на рис. 4, изображающих динамику изменения, а также степень превращения *п*-ксилолсульфамида в зависимости от количества пропущенного тока при их электрохимической олигомеризации (кривые 1-3). Линейный характер кривых и синхронность изменения M_W и M_n в условиях электрохимической олигомеризации *п*-ксилолсульфамида, как уже указывалось, показывают, что порядок роста цепи при формировании макромолекул носит стабильный характер. Эти факторы благоприятствуют изучению кинетических закономерностей процесса, а также позволяют синтезировать олигомеры с регулируемой молекулярной массой [28, 31, 33, 36].

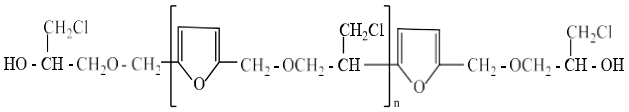
1.4 Молекулярномассовое распределение фурановых смол синтезированных электро (фото)химическим методом

Методами электро- и фотоэлектрохимически инициированной полимеризации фурфурилового спирта и его пропиленхлоргидринового эфира осуществлен синтез фурановых смол. Эти методы имеют ряд преимуществ перед химическим. Во-первых, продуктом реакции являются пленки, локализованные уже на поверхности электрода и имеющие хорошую электропроводность. Другое достоинство метода – высокая стехиометрия процесса, позволяющая регулировать свойства молекулярно-массового распределения. полимера в процессе его получения. Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований показали, что процесс полимеризации указанных соединений этими методами происходит по двум разным механизмам. Так, в первом случае протекает полимеризация с образованием низкомолекулярной фурановой смолы в виде индивидуального тримера и пентамера (**I и II**) (рис. 5), а во втором, при фотоэлектрохимическом инициировании реакция происходит по механизму

полимеризации диенов, образующихся при раскрытии фуранового кольца с образованием линейных олигодиенов, состоящих из элементарных звеньев с одной двойной связью (**III и IV)**(рис. 6):



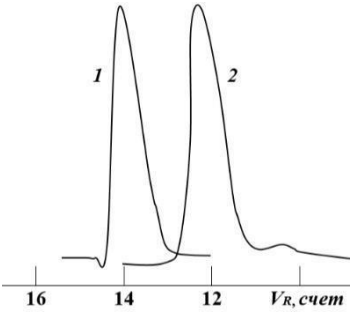
I



II

-[CH(HO) -CH=CH-CH(R) (R')]$_n$ -

Где R и R' → CH_2OH (ФФС) (**III**) и фрагменты -CH_2-OCH_2-CH(OH)-CH_2Cl **(IV)**



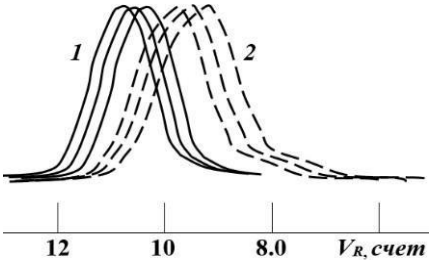


Рис. 5 Эксклюзионные кривые ММР фурановой смолы синтезированной полимеризацией фурфурилового спирта (кривая 1) и его пропиленхлоргидринового эфира (кривая 2) электрохимическим методом.

Рис. 6 Эксклюзионные кривые ММР фурановой смолы синтезированной полимеризацией фурфурилового спирта (кривые 1, сплошные линии) и его пропиленхлоргидринового эфира (кривые 2- пунктиры) фотоэлектрохимическим методом.

Показано, что при этом рост освещенности от $20 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ Лк, инициирование фурфурилового спирта сопровождается образованием олигомеров, молекулярными

массами, колеблющимися в интервале 3220-4175 (M_w) и 2300-2960 (M_n) а инициирование пропиленхлоргидринового эфира в тех же условиях, приводит к образованию олигомеров растушими значениями молекулярных масс от 7345 до 9430 и от 4680 до 6110 (M_n), до M_w=9430 и M_n =6110. Растет также выход продуктов полимеризации исходных мономеров от примерно 45% до 70%. Электро- и фотоэлектрохимическая инициирования мономеров проведена в одинаковых условиях. Только во втором случае использованы лампы накаливания различной мощностью 150, 300 и 500 Вт, анодом и катодом служил графит. В электролизере в качестве анода и катода использовался графит, а в качестве фонового электролита – водный раствор серной кислоты (0.5M H_2SO_4). Образец, растворенный в диметилформамиде, помещали в электролизер. С облучением реакционной зоны видимым светом инициированию осуществляли при плотности тока 0.1-0.15 А/см^2 и температуре в пределах 40–50°С. Время реакции составляло от 8 до 10 часов [53,99,60].

2. Исследование структурной неоднородности полимеров методом ЭЖХ в двухдетекторной хроматографической системе

2.1 ММР и РТФ олигоэпихлоргидринов

Изучение ММР и РТФ олигоэпихлоргидринов (ОЭХГ), образующихся в толуоле под действием BF_3OEt_2 методом двухдетекторной ГПХ, показало, что в состав олигомеров входят в основном два типа бифункциональных макромолекул. Первый - макромолекулы с концевыми эпоксидными и ароматическими группами, образующиеся в результате передачи цепи на молекулы растворителя, т.е. толуола (алкилирование); второй макромолекулы с концевыми эпоксидными и двойной связью. Однако методами эксклюзионной и адсорбционной хроматографии количественная оценка РТФ невозможна, поскольку в обоих режимах на разделение по ММ накладывается деление по типам функциональности. Анализ

ММР и РТФ параллельно эксклюзионной и критической хроматографии позволяет установить функциональный состав олигомеров. Изучены ММР и РТФ олигоэпихлоргидринов, полученных при катионной полимеризации на различных льюисовых кислотах в ряде растворителей. В качестве объектов исследования использовали различные образцы ОЭХГ (табл. 3).

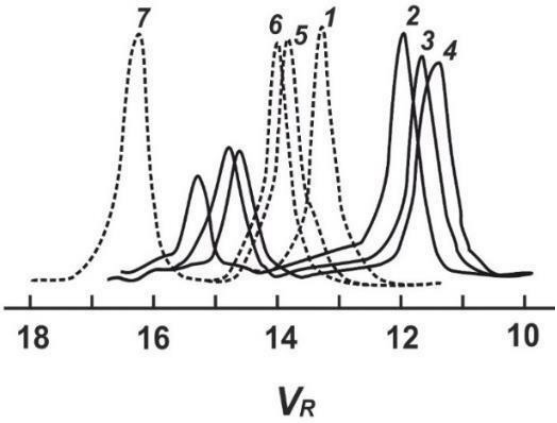


Рис. 7 Кривые ММР образцов ОЭХГ, полученных в эксклюзионном режиме разделения. Адсорбент «Separon SGX», D = 100 Å, элюент ДМФА, 0.2 мл/мин, объем пробы 1-4 мкл, Т = 295 К.

Взаимодействие ЭХГ с толуолом при 333 К в присуствии BF_3OEt_2 (рис.7, образец 1) протекает полностью в сторону образования алкилированных продуктов, т.е. доминирующая роль принадлежит передаче цепи на молекулу растворителя с образованием макромолекул типа 1 (табл. 4). Однако судя по значениям f_n по отдельным группам (табл. 3, образец 1) можно видеть, что в составе олигомера кроме молекул типа I имеются еще два типа макромолекул. Так, превышение значения f_n по эпоксидным группам выше единицы (1.33) может указывать на наличие в составе олигомера линейных макромолекул с двумя концевыми эпоксидными группами, т.е. диэпоксида (табл. 4, тип V). Такой диэпоксид может образовываться при обрыве цепи путем рекомбинации активных центров. Наличие в образце двойных связей (f=0.33) указывает на возможность образования

линейных макромолекул ОЭХГ с концевыми связями C=C (тип III). Иными словами, несмотря на унимодальный характер хроматограмм, полученных в эксклюзионном режиме, в составе данного образца может содержаться не менее трех типов бифункциональных макромолекул.

Изучение влияния природы катализаторов на ММР и РТФ олигомеров в этих же условиях показало (табл.3), что при переходе от BF_3OEt_2 (образец 1) к $AlCl_3$ (образец 2), $SnCl_4$ (образец 3) и $ZnCl_2$ (образец 4) их молекулярные параметры заметно изменяются. В отличие от ОЭХГ, синтезированного под действием BF_3OEt_2, эксклюзионные хроматограммы образцов синтезированных под действием других катализаторов, отличаются бимодальностью (рис.7, образцы 2-4). Пики при V_R = 14.5-15.5 по-видимому, соответствуют низкомолекулярным фракциям ОЭХГ, не содержащих ароматических фрагментов. ММ этих фракций намного превышает ММ соответствующих фракций в составе олигомеров, синтезированных при более низких температурах в среде толуола, а также фракции ОЭХГ синтезированного в условиях катионной полимеризации ЭХГ (табл.3 и рис.1, образец 7). Если в двух последних случаях образуются тетрамеры, то в случае образцов 2-4 образуются фракции, которые по ММ соответствуют гекса-, гепта- и октамерам (рис.7) с содержанием 32, 42 и 45% соответственно. Пики, обнаруженные в высокомолекулярной области хроматограммы образцов 2-4 (V_R = 11-13), указывают на наличие в этих образцах до 52-68% макромолекул, содержащих на одном конце ароматические фрагменты. Имеющиеся смешения на хроматограммах образцов 1-4 (рис. 7) в сторону высоких ММ соответствует изменению величин ММ, представленных в табл. 3, в пределах 1780-3350 (M_w) и 1400-2200 (M_n). При этом наблюдаются некоторые тенденции повышения полидисперсности образцов от 1.27 до 1.50 по мере понижения активности катализаторов.

Из данных табл. 3 видно, что переход к п-ксилолу и мезитилену приводит к уменьшению ММ и полидисперсности олигомеров (рис. 7, образцы 1, 5, 6). Увеличение f_n по

ароматическим группам и отсутствие связей С=С в образцах указывает на преобладание реакции передачи цепи на молекулы ароматического растворителя с образованием макромолекул типа I (95, 96%). Таким образом, по результатам анализа ММР ОЭХГ в эксклюзионном режиме и f_n по разным группам удалось показать, что в составе исследуемых образцов имеется три типа функциональных макромолекул (I, III и V) (табл. 4).

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики и среднечисленная функциональность f_n образцов ОЭХГ, определенные в эксклюзионном режиме разделения

№ п.п.	ММР			Функциональные группы*, масс.%			f_n		
	M_w	M_n	M_w/M_n	Э	А	Д	Э	А	Д
1	1780	1400	1.27	4.1	3.25	0.60	1.33	0.50	0.31
2	590 3000 2570	550 2600 1870	1.07 1.15 1.37	1.37	2.50	1.00	0.81	0.51	0.69
3	680 3400 3115	650 2900 2100	1.04 1.17 1.49	1.42	1.82	0.95	0.74	0.45	0.79
4	780 3500 3350	730 3000 2200	1.06 1.16 1.52	1.30	1.68	0.90	0.70	0.43	0.77
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

*** Э, А и Д – эпоксидные, ароматические группы и двойные связи**

К анализу РТФ был привлечен более эффективный метод разделения – жидкостная хроматография в критических условиях, т.е. разделение на границе эксклюзионного и адсорбционного режимов. В этом режиме исчезает деление макромолекул по ММ и наблюдаемая хроматограмма дает непосредственную информацию о типах функциональности или о других типах структурной неоднородности олигомеров. На

рис. 8 представлены типичные хроматограммы изученных образцов ОЭХГ, разделение которых осуществлено в критических условиях.

Таблица 4

РТФ образцов ОЭХГ в критическом режиме разделения

Макромолекула	Тип функц.	РТФ (масс%) для образцов						
		1	2	3	4	5	6	7
I	Ar-----Δ	82.72	63.1	50.05	47.20	96.15	95.25	-
II	Ar ---ХГ	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	=-----ХГ	1.56	1.65	1.48	1.20	-	-	3.32
V	Δ-----Δ	4.15	-	-	-	-	-	-
VI	ХГ--- ХГ	1.70	-	-	-	-	-	-
VII	□	-	10.13	20.03	24.12	-	-	51.18

Как следует из рисунка в отличие от моно- и бимодальных кривых, полученных в эксклюзионном режиме, эти хроматограммы характеризуются наличием ряда хорошо разрешенных пиков, соответствующих макромолекулам разного типа функциональности. Исходя из данных полученных в эксклюзионном режиме (смотри выше), можно полагать, что пики при значениях V_R = 21, 22 и 24 на хроматограмма образца 1 (кривая *1*) соответствуют макромолекулам типа V, III и I (табл. 4), содержание которых составляет 4.15, 4.35 и 82.7% соответственно. Слабые сигналы, зафиксированные справа от основных пиков, видимо, отвечает макромолекулам с концевыми хлоргидриновыми группами, не перешедшими в эпоксидную форму при реакции дегидрохлорирования щелочью. Для их идентификации использовали образцы, в которых эпоксидные группы были частично заменены на хлоргидриновые. При этом на хроматограммах наблюдалось смешение пиков на 0.5 счета в сторону больших V_R (штриховая линия). Иными словами, вместо пиков, соответствующих эпоксидным формам макромолекул (V, III и I), появлялись

сигналы, относящиеся к макромолекулам VI (1.7%), IV (1.56%) и II (5.52).

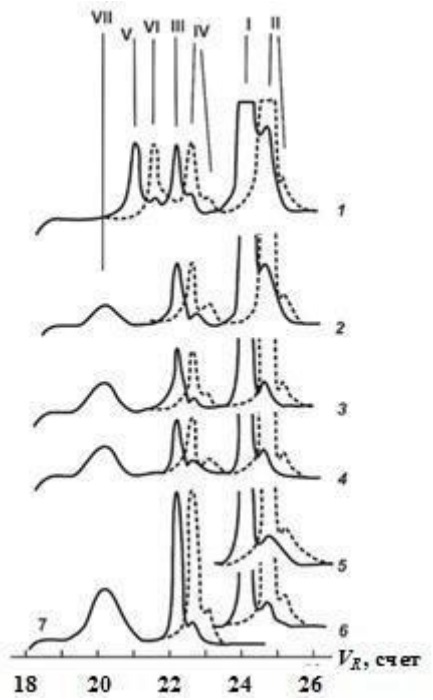


Рис. 8 РТФ-хроматограммы образцов ОЭХГ, полученных в критическом режиме разделения. Адсорбент «Separon SGX», D = 100 Å, элюент бензол: ДМФА=50:50 об.%, 0.2 мл/мин, объем пробы 0.5-2мкл.

На хроматограммах образцов 2, 3 и 4 синтезированных в присутствии указанного ряда катализаторов, как и следовало ожидать, отсутствуют пики диэпоксидных макромолекул ОЭХГ типа V (f_n по эпоксидным группам 0.43-0.51, табл. 4). Помимо линейных макромолекул типа III (V_R = 22), характерных для этих образцов, на хроматограммах имеются сравнительно широкие пики при V_R = 20), остающиеся неизменными при переходе в хлоргидриновую форму и обратно. Идентичный пик зафиксирован также на хроматограмме образца ОЭХГ (рис. 7, кривая *7*), полученного в условиях катионной полимеризации

ЭХГ в среде инертного растворителя. Можно предполагать, что этот пик соответствует циклическим олигомерам ЭХГ (тип VII), образование которых обычно происходит при катионной полимеризации циклических эфиров. Образование в продуктах катионной полимеризации ЭХГ большого количества циклических олигомеров наблюдали также методом ЭЖХ. Анализ РТФ образцов 5 и 6, синтезированных в среде п-ксилола и мезитилена (рис. 7, кривые *5* и *6*), в критическом режиме разделения показал, что они состоят из макромолекул типа II (5%). Наличие небольших пиков (V_R = 23 и 25) на хроматограммах хлоргидриновых форм олигомеров (образцы 1-7) очевидно указывает на присутствие малого количества макромолекул с β-хлоргидриновой группой, образование которой характерно для подобных процессов.

Результаты анализа РТФ серии образцов ОЭХГ в критическом режиме показали, что в зависимости от условий синтеза в их составе встречаются макромолекулы, относящиеся к семи различным типам функциональности: шести линейным и одному циклическому. Методом ГПХ установлено также, что в составе олигомерной фракции с низкими ММ (для гомополимера ЭХГ без ароматических фрагментов) содержание циклических макромолекул (тетра-, гекса-, гепта- и октамеров) достигает 50% [5, 35, 50].

2.2 Исследование закономерностей синтеза галогенсодержащих ненасыщенных полиэфиров

Ранее нами изучены закономерности процесса модификации эпоксидиановых смол с ненасыщенными полиэфирами и установлены некоторые физико-механические свойства полученных продуктов. В данном разделе приводятся результаты синтеза и исследований новых полигалоген содержащих ненасыщенных полиэфиров (ГНПЭ) на основе пропиленгликоля (ПГ), малеинового ангидрида (МА) и ангидрида 1.4.5.6.7.7-гексахлор(гексабром)бицикло [2.2.1]-гепт-

5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты или ангидрида гексахлор-(гексабром) норборнендикарбоновой кислоты (ГХ- и ГБ-НБДК).

Методом двухдетекторной эксклюзионной хроматографии изучены динамика изменения ММР и функциональности продуктов поликонденсации в указанной системе компонентов. Сравнением данных, полученных одно- и двухстадийным методами, предпринята попытка выяснить механизм процесса и протекающие при этом побочные реакции. Реакцию поликонденсации ПГ с указанными ангидридами и МА в молярном соотношении 1.1:0.5:0.5 проводили в расплаве при 190^0С в атмосфере азота.

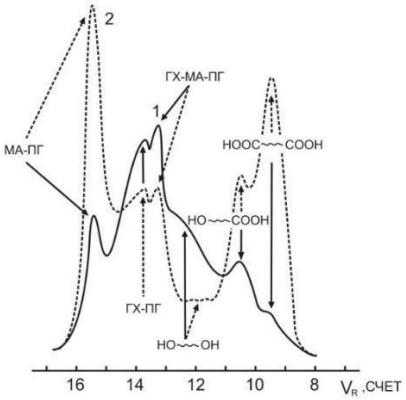
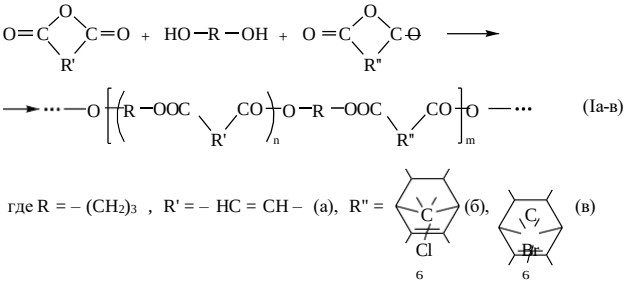


Рис. 9 Эксклюзионные кривые образования ГНПЭ при совместной одностадийной поликонденсации МА, ПГ и ангидрида ПГ и ангидрида ГХ-НБДК.

Схему данной реакции можно представить в следующем виде:



Ход процесса синтеза ГНПЭ контролировали методом

двухдетекторной ЭЖХ. При этом динамика изменения ММР и

функциональности в составе продуктов наблюдалась параллельно рефрактометрическим и УФ-спектрофото метрическим детекторами. Как следует из хроматограммы продукта поликонденсации, синтезированного одностадийным методом (рис. 9), и из данных таблицы (образцы 1-3), исследуемые продукты характеризуются полимодальностью и, следовательно, высокой полидисперсностью (M_w и M_n), достигающей 2.6.

Установлено, что, в зависимости от условий синтеза в случае одностадийного метода, количество целевого продукта (ММ ≈ 3000), не превышает 30%. Реакционные продукты состоят, главным образом, из низкомолекулярных аддуктов, самостоятельно образующихся между каждым ангидридом и ПГ. На хроматограмме представленного образца (табл. 5, образец 2), снятого с рефрактометром (кривая 1), зафиксирован узкий пик с максимумом при V_R = 15.5 (M_n = 165), соответствующий фракции, состоящей только из молекул моноэфира (IIа-в), продукта конденсации МА и ПГ ($M_{теор.}$ = 174). Обнаружены также фракции с M_w и M_n, равными, соответственно, 320, 300 и 950, 790, состоящие, в основном, из молекул моно- (IIа-в) и диэфиров (IIIа-в), образовавшихся при взаимодействии ГХ(ГБ)-ангидрида с ПГ, а также при совместной конденсации ГХ (ГБ), МА и ПГ (Iа-в). Об этом свидетельствуют пики, зафиксированные при V_R = 13.75 (M_n = 460) и 13.25 (M_n = 610), которые соответствуют теоретически вычисленным значениям ММ указанных выше моно- и диэфиров, равным 447 и 618. Полоса с резким спадом, обнаруживаемая при V_R ~ 13-11 или в интервале значений ММ 700-2500 (рис. 9), ограничивающаяся фракцией с модальностью при V_R = 10.5 (M_n = 3000) действительно указывает на образование в процессе олигомерных макромолекул.

Установлено, что значения f_n по этим группам в зависимости от условий синтеза и молярного соотношения реагентов колеблются в интервале 0.72-1.2 (по ОН) и 0.74-1.26 (по СООН). Здесь превышение значений f_n за единицы в случае образцов 1 и 2 (табл. 5) подтверждает наличие в составе

образующихся продуктов макромолекул, содержащих по две одинаковые концевые группы, отмеченные выше – олигоэфирдиолы (IVа-в) и олигоэфирдикислоты (IIIа-в).

Таблица 5.

Молекулярно-массовые характеристики продуктов реакции поликонденсации ангидрида ГХ- и ГБ-НБДК, пропиленгликоля и малеинового ангидрида, синтезированных одностадийным (образцы 1-3) и двухстадийным (образцы 4-7) методами.

№ образца	Фракции, %	Параметры ММР			Содержание функциональных групп, %		f_n	
		M_w	M_n	M_w / M_n	OH	COOH	OH	COOH
1	70	1025	526	1.95				
	30	моноэфир*						
	–	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	моноэфир*						
	–	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	моноэфир*						
	–	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	017	1.81

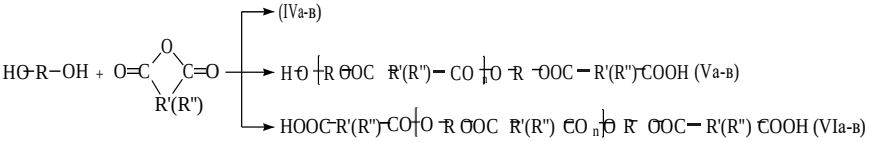
Примечание:Последние цифры столбцов – суммарные значения M_w и M_n.

Результаты, полученные по одностадийному методу, могут

иметь большое значение при выяснении механизма процесса образования ГНПЭ, поскольку примененная хроматографическая система, помимо ММР, позволила обнаружить в их составе и РТФ.

С целью получения ГНПЭ с более однородным составом был осуществлен двухстадийный метод, на первой стадии которого один из исходных ангидридов (МА или ГХ(ГБ) в отдельности подвергается реакции поликонденсации с ПГ. Синтез ГНПЭ осуществлен в обоих вариантах, т.е. в качестве исходных компонентов на первой стадии процесса были использованы и МА (образец 4), и ГХ(ГБ)-ангидрид (образец 5). Цель данной стадии – подавляя образование побочных продуктов, получить олигомерные эфиры строго диольной формы, позволяющей на завершающей стадии процесса вести реакцию со следующим ангидридом также по механизму поликонденсации.

Схему реакции на первой стадии процесса можно описать в следующем виде:



Олигоэфирдиол (IVa-в) на данной стадии процесса является целевым продуктом, однако, изменяя мольное соотношение исходных компонентов, реакцию можно направить преимущественно в сторону образования продукта со структурой (Va-в) или (VIa-в).

На хроматограмме продукта, синтезированного на первой стадии процесса, представленной на рис. 10, обнаруживаются две фракции олигомерной структуры. Первая, более низкомолекулярная фракция (M_w = 1300, M_n = 1130) (табл. 5, образец 4), на 85% (кривая "а", пик 1) является олигоэфирдиолом (IVa-в) – основным целевым продуктом на первой стадии процесса поликонденсации. Слабое поглощение

данной фракции по УФ-детектору (кривая "б", пик 1'), обладающей высокой интенсивностью по рефрактометру, подтверждает отнесение ее к полиэфирным макромолекулам типа HO– ⋯ –OH, не поглощающих в УФ-области.

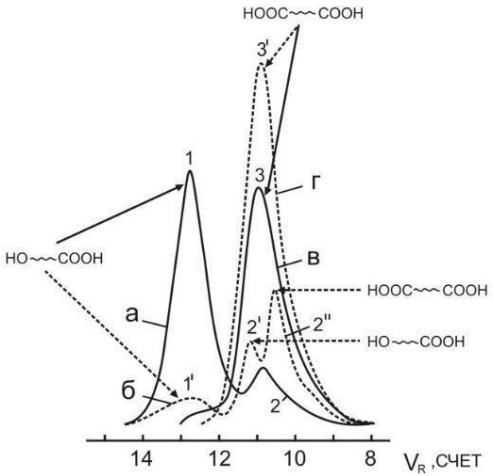
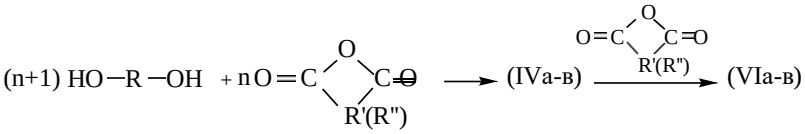


Рис. 10 Эксклюзионные кривые образования ГНПЭ при совместной двухстадийной поликонденсации малеинового ангидрида ГХ-НБДК., пропиленгликоля и ангидрида 1 Кривые "а" и "б" – первая стадия, кривые "в" и "г" – вторая стадия.

Имеющееся поглощение, хотя и слабое, как уже отмечено, происходит за счет ненасыщенных связей (C=C), распространившихся вдоль олигомерной цепи. Вторая фракция с более высокой ММ (M_w = 2300, M_n = 1982) с унимодальным пиком по ММР (пик 2) обладает бимодальностью по УФ-детектору (кривая "б", пик 2' и 2"), причем с разными интенсивностями. Это связано с наличием в составе данной фракции двух подфракций с близкими ММ, но разным типом функциональности. Можно полагать, что первый пик со сравнительно слабой интенсивностью (пик 2') относится к макромолекулам типа HO– ⋯ –COOH (Va-в), а второй (пик 2"), более интенсивный, к макромолекулам типа HOOC–⋯–COOH (VIa-в). Далее продукты взаимодействия МА и ПГ (или ГХ(ГБ) и ПГ) на второй стадии процесса подвергаются

поликонденсации со следующим ангидридом – ГБ(ГХ) (во втором варианте с МА) по схеме:



Из данных таблицы видно, что, в отличие от одностадийного метода, конечные продукты в случае двухстадийного метода являются олигомерами со сравнительно высокой однородностью. Величины M_w/M_n синтезированных с участием ангидридов ГХ-НБДК. (образцы 6 и 7) и ГБ-НБДК (образцы 8 и 9) близки и составляют примерно 1.2.

Как следует из хроматограммы одного и того же образца, снятой рефрактометрическим детектором (рис. 10), формирование ГНПЭ на завершающей стадии процесса сопровождается смещением сигнала низкомолекулярного олигоэфирдиола, подвергнувшегося реакции поликонденсации, в сторону высоких ММ (кривая "в", пик 3), а вторая высокомолекулярная фракция при переходе на следующую стадию к существенному изменению в характере ММР не приводит и сигнал ее практически покрывается сигналом первой фракции, что связано с отсутствием во второй фракции олиго-диоловых молекул, благоприятствующих взаимодействию с молекулами другого ангидрида дикарбоновых кислот по механизму поликонденсации. Заметное изменение на завершающей стадии происходит в характере УФ-хроматограммы (кривая "г"). Низкомолекулярный олигоэфирдиол с низкой интенсивностью (пик 1'), не поглощающий в УФ-области, на завершающей стадии фиксируется в виде интенсивного пика с унимодальным характером (пик 3'). Установлено, что целевые продукты (ГНПЭ), синтезированные в указанной системе компонентов двухстадийным методом поликонденсации, обладают довольно высокой однородностью не только по ММР, но и по

функциональности. Об этом свидетельствуют значения f_n у целевых продуктов по СООН, составляющие 1.75 и 1.76 (образцы 6 и 7) и близкие к нулю по ОН (0.18, 0.2).

Для бромсодержащих НПЭ значения f_n по СООН и ОН почти не отличаются от хлорсодержащих аналогов и составляют 1.78, 1.81 и 0.19, 0.17 соответственно. Таким образом, весь состав целевых продуктов (VIa-в) практически состоит из бифункциональных молекул с регулярным чередованием сложноэфирных фрагментов и ненасыщенных звеньев.

Таким образом, сопоставляя интенсивности сигналов фракций, зафиксированных по УФ и рефрактометрическим детектором и по соответствующим ММ, в составе реакционных продуктов выявлены ненасыщенные эфиры с широким диапазоном ММ, начиная с аддуктов, состоящих из исходных компонентов, и заканчивая олигоэфирными макромолекулами с M_n=1000-4800, относящимися к различным типам функциональности. Применяемая хроматографическая система совместно с химическими и другими физико-химическими методами позволяет идентифицировать и количественно оценить интенсивность протекания побочных реакций и в целом получить наиболее близкие данные о механизме процесса образования полифункциональных ненасыщенных полиэфиров [26].

2.3 Изучение динамики изменения параметров молекулярно-массового распределения в процессе старения при эксплуатации материалов на основе полиэтилена

Проблема модификации полимерных отходов, в том числе огромного количества полимерных изделий, потерявших работоспособность в результате их эксплуатации, имеет актуальное значение. Целенаправленное осуществление процесса модификации во многом зависит от точности определения молекулярной структуры и функциональности исследуемых объектов. Наиболее подходящим методом изучения указанных свойств в полимерных изделиях является

метод ЭЖХ, позволяющий наглядно установить изменения, происходящие в их молекулярной структуре.

Представленный раздел посвящен изучению динамики изменения ММР в процессе эксплуатации полимерных пленок на основе ПЭВД, а также исследованию процесса модификации полиэтиленовых отходов дихлоркарбеном, образующимся в результате термолиза трихлорацетата натрия.

Таблица. 6

Динамика изменения ММ характеристик и функциональности полимерных пленок на основе ПЭВД

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

Примечание: Исходный ПЭВД до (обр. 1) и после 18, 21 и 24 месяцев эксплуатации (образцы 2, 3 и 4). *Первые цифры столбцам (жирные) суммарные значения ММ образцов.

Исходными образцами служили не использованная полимерная пленка, а также пленки, выдержанные на открытом воздухе в течение 16, 18, 21 месяцев до и после модификации. Содержание C=C связей определяли методом спектрального озонирования по методике. Количества карбонильных групп определено элементным анализом по содержанию кислорода. Параметры ММР образцов определяли методом ЭЖХ. Среднечисленную функциональность (f_n) по двойным связям и

карбонильным группам вычисляли по формуле: $f_n = M_n / M_{экв,}$ величину эквивалентной молекулярной массы $M_{экв}$ определяли из соотношения 2600:Д и 2800:К, где Д и К содержание двойных связей и карбонильных групп. Процесс модификации исследуемых объектов контролировали УФ-детектированием. Установлено, что введение CCl_2 фрагментов в макромолекулу полимера сопровождается понижением интенсивностей сигналов детектора до полного расходования С=С связей.

ЭЖХ исследование ММР полиэтиленовых пленок на основе ПЭВД в ходе эксплуатации показали, что основное изменение в их составе наблюдается спустя 18 месяцев с начала эксплуатации. При этом, в составе исходного образца, состоящем из 95% фракций с M_w=32000 и M_n= 29000 и 5% фракций с M_w =5200, M_n=4200 (таблица 6 и рис.11, кривая 1), после указанного времени эксплуатации за счет деструкции макромолекул на ЭЖХ кривых образца в виде широко размытых полос появляются низкомолекулярные фракции с M_w и M_n, равными 16300 и 12900 соответственно. При этом наблюдается смешение пика исходного образца на 0.25 счета в сторону высоких V_R или низких ММ (кривая 2).

По характеру кривых ММР можно заметить, что после 18 месяцев дальнейшее развитие деструкции происходит намного быстрее, и после 21 месяца в составе исследуемого образца появляются еще две фракции с максимумами при V_R=8 (M_w =18700 и M_n=17000) и широкий полосой при V_R=10-13 (M_w =4500 и M_n=3600) в количествах соответственно 35 и 50%, т.е. практически из основного состава исходного образца остается лишь 15% (кривая 3). А спустя 24 месяца после начала эксплуатации, кроме указанных фракций, на хроматограммах анализируемой пленки зафиксированы еще 3 новые фракции с максимумами пиков при V_R=9 (M_w =13500, M_n=11000), 10.5 (M_w =6500 и M_n=5000) и 12.25 (M_w =3500, M_n=2900). В этом случае состав полимерного образца состоит только из фракций, образующихся в ходе эксплуатации деструкцией макромолекул полиэтилена, и следовательно из исходного состава полимера остаются лишь следы.

Из данных таблицы 6. видно, что старение полимерных пленок на основе ПЭВД в течение двух лет приводит к уменьшению суммарных значений M_w и M_n от 29000 и 27000 до 7400 и 5300 соответственно. Наблюдается тенденция повышения полидисперсности от 1.07 до 1.58. Параллельное УФ-спектрофотометрическое детектирование исследуемых образцов показало, что изменения в процессе старения происходят не только в молекулярной, а также в химической структуре макромолекул. Так в спектре исходной пленки, не поглощающей в УФ-области (рис.11, кривая 1), спустя 18 месяцев появляются симметричные сигналы (кривые 2, 3 и 4), аналогичные сигналам кривых ММР, снятых рефрактометрическим детектором. Согласно анализа состава и структуры образцов появление сигналов в УФ-области, причем увеличивающихся по ходу процесса старения, связано с образованием связей С=С и карбонильных групп, являющихся активными хромофорами, хорошо поглощающими в рабочей длине волны УФ-детектора (254 нм).

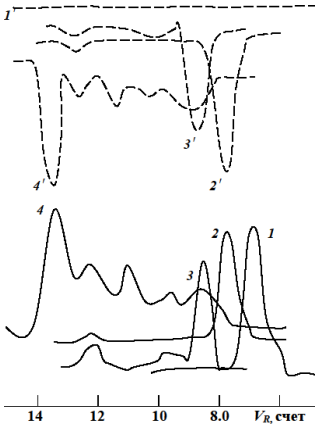


Рис. 11 Кривые ММР пленок на основе ПЭВД исходного образца (*1* и *1'*) и образцов после 18 (*2* и *2'*), 21 (*3* и *3'*) и 24 месяцев (*4* и *4'*) эксплуатации; *1-4* и *1'* и *4'* – сигналы рефрактометрического и УФ-детектора соответственно.

Изучение функционального состава исследуемых образцов показало, что содержание указанных групп в их составе не

превышает 1%. При этом функциональность по этим же группам, расчитанная по данным ММР, составляет f_n =1.0-1.75, т.е. среднее число образующихся С=С связей и С=О групп на молекулу полимера не превышает 2. Возникновение этих групп в макромолекулах ПЭВД при старении или потере работоспособности изделий придает им большую склонность к различным процессам модификации.

Показано, что натриевая соль трихлоруксусной кислоты в условиях переработки ПЭ, подвергаясь термолизу, образует углекислый газ, хлористый натрий и дихлоркарбен (CCl_2). Последний легко реагирует с функциональными группами ПЭ. При этом происходит присоединение его по двойным связям , а также внедрение его по С-Н-связи метиленовой группы, соседствующей с карбонильной группой. Процесс завершается исчезновением двойных связей. Это можно и увидеть по хроматограммам образцов, модифицированных CCl_2, снятых УФ-детектором (рис. 12).

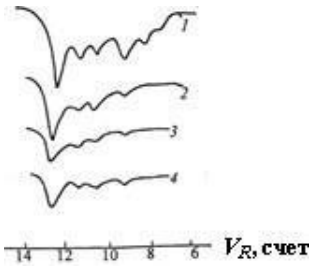


Рис. 12 Динамика изменения характера кривых ММР в УФ-области (254 нм) при модификации образцов дихлоркарбеном. Концентрация CCl_2, % от общей массы полимера: 0-(1), 0.5 (2), 1.0 (3) и 1.5 (4).

Как следует из рисунка, при модификации фракции, характеризующейся более высоким количеством С=С связей и С=О групп (0.85, 0.81% соответственно и эквимольным количеством дихлоркарбена, сначала наблюдается снижение интенсивности сигнала детектора (кривые 1-3). Далее избыточное количество CCl_2 на интенсивность спектра не

влияет (кривая 4). Можно полагать, что после полного расходования C=C связей оставшийся слабый сигнал характеризует только карбонильные группы имеющиеся в макромолекулах. ИК-спектральный анализ подтвердил эти предположения. Так в спектрах образцов с усилением степени модификации постепенно исчезают полосы поглощения C=C связей при 1640 $см^{-1}$ и появляются полосы, характерные для хлорных атомов.

Результаты ЭЖХ исследований процессов старения и модификации после него показывают, что во время старения имеют место реакции деструкции, которые протекают по закону случая. В результате беспорядочного расщепления макромолекул ухудшаются их свойства, и они становятся не пригодными для дальнейшего использования. Анализы, проводимые при одинаковых условиях, но в разные периоды времени, показали, что каждый раз при деструкции макромолекул образуются полимеры преимущественно с тем или иными фракциями с разными ММ и параметрами ММР. Эти факты связаны с нестабильным воздействием деструктурирующих факторов, приводящих к старению полимерных изделий. Химическая модификация этих полимеров, как показали исследования, позволяет негодные полиэтиленовые отходы превратить в продукты, пригодные для повторного использования. Таким образом, результаты проводимых исследований могут представить интерес как с методической точки зрения, так и с точки зрения использования материалов, полученных в условиях повторной переработки ПЭ [10].

3. Исследование структурной неоднородности полимеров в многомерной хроматографической системе

Во многих случаях разделение в рамках одной хроматографической системе не является достаточным для полного анализа полимера. В этом случае комплексное применение разных хроматографических методов (многомерная

хроматография) позволяет получить гораздо больше информации о структурной неоднородности полимеров. Сочетание несколько типов разделения полимеров может быть реализовано с использованием как разных хроматографических систем, так и в одной хроматографической системе. Ниже приведены результаты исследования структурной неоднородности, полученных при анализе различных соединений в многомерной хроматографической системе.

3.1 Особенности структурной неоднородности продуктов олигомеризации образующиеся в процессе аминирования α-олефинов

Изучены структурные неоднородности продуктов аминирования α-гексена в синтезированной окислительно-восстановительной системе $NH_2OH{\cdot}HCl$-$TiCl_3$ методами двухдетекторной ЭЖХ и обращенно-фазовой АЖХ. Были выбраны двухдетекторные варианты указанных методов с использованием УФ-спектрофотометрического и рефрактометрического детекторов. Элюенты: метанол+вода (75:25 об. %) и диметилформамид соответственно. Скорость их подачи 0,3 мл/мин. T=20-25^{0}C.

Изучение свойства продуктов аминирования α-гексена в указанных хроматографических системах показало, что полученные продукты представляют собой сложную смесь фракций, отличающихся не только по молекулярной массе (ММ), а также по изомерному составу. В этом можно убедиться из данных и представленных в табл. 7 и хроматограмм анализируемых продуктов (рис. 13 и 14), снятых указанными методами. На хроматограммах продуктов, снятых рефрактометром в обеих системах, были зафиксированы пять фракций. Исходя из результатов спектральных анализов, а также из ранее полученных нами данных по аминированию α-олефинов можно полагать, что фракция, обнаруженная при V_R=3 мл (рис. 13), по содержанию соответствует 1-аминогексану, являющемуся основным изомером моноамина гексена-1 (70%).

Таблица 7.

Параметры ММР и фракционные составы продукта аминирования α-АГ идентифицированные методами АЖХ и ЭЖХ

Фракция	ММР*					
	Фракция, %		АЖХ		ЭЖХ	
	АЖХ	ЭЖХ	M_n, г/моль	M_w/M_n*	M_n, г/моль	M_w/M_n
ОГ	5	4	794	1,02	800	1,03
ОГ	14	16	660	1.03	670	1.05
ОГ	6	8	478	1.02	460	1.02
Смесь ДАДД	5	4	200	-	200	-
α-АГ	70	68	100	-	100	-

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

А фракция, выявленная при V_R=2.5 мл (5%), соответствует смеси изомеров диаминосоединений т.е. 5.8 и 6.7 диаминододекану (ДАДД), являющихся продуктами димеризации аминоалкильных радикалов, образующихся при атаке радикалов NH_2 на молекулы *α*–олефинов. При этом происходит перенос протона от углеродного атома C_1 к C_2 и от C_2 к C_1 соответственно с образованием радикалов [NH_2–CH_2–$\dot{C}H$–$(CH_2)_3$–CH_3)] и [$\dot{C}H_2$–$CH(NH_2)$ – $(CH_2)_3$-CH_3)].

Установлено, что серия фракции, фиксируемых на хроматограмме при значениях V_R =1.5, 1.7 и 1.88 мл, соответствует теломерам с M_n = 794, 660 и 478 с содержанием 5, 14 и 6 % соответственно (рис.13). При этом суммарная ММ теломерных фракций, общее количество которых 25%, составляет M_n=630. Содержание двойных связей в их составе достигает 1.1 %. На основе указанных выше значений было установлено, что среднечисленная функциональность фракции теломеров по С=С связи составляет f_n =1.06, т.е. каждая теломерная молекула содержит одну двойную связь.

Количественное соотношение фракционного состава исследуемого продукта подтверждено также двухдетекторной ЭЖХ. Как следует из рис. 10 на ЭЖХ хроматограмме того же образца, снятой рефрактометрическим детектором (кривая 1),

зафиксированы фракции по ММ, соответствующие моно- и диаминосоединениям или, как указано выше, 1-аминогексану и 5,8 и 6,7 диаминододекану с содержанием соответственно 68 и 5%. Серии зафиксированных в этом режиме сигналов четко разделяемых фракций теломеров проявляются в тримодальной форме. Эти фракции по параметрам примерно отвечают идентичным параметрам, полученным в АЖХ режиме, по ММ (M_n = 800, 670, 460), по содержанию (5, 14 и 8%) а также по среднечисленной функциональности по двойным связям (f_n = 0.98).

Установлено, что в составе исследуемого аминопродукта уменьшение полярности фракции совпадает с уменьшением их ММ и, соответственно, разделение происходит по эксклюзионному механизму. При УФ-детектировании в обоих вариантах хроматографической системы сигналы проявляются в начальной части хроматограммы образца, т.е. фиксируются только фракции теломеров (рис. 13 и 14, кривые *б*), а сигналы моно- и диаминосоединений, в отличие от рефрактометрических данных, отсутствуют. Это связано с наличием в составе теломеров концевых хромофорных C=C связей, хорошо поглощающих в УФ-области. Если при рефрактометрическом детектировании разделение наблюдается только по ММ, то в случае УФ-детектора в режиме АЖХ разделение фракции фиксируется и по изомерному составу. Об этом свидетельствует мультиплетный характер сигналов фракции теломеров (рис. 13, кривая *б*). Как следует из рисунка, в пределах одинаковой ММ (V_R=1.5, 1.7 и 1.88 мл) каждая фракция характеризуется тремя максимумами, отличающимися различной интенсивностью. Первые два максимума можно отнести к более полярным α- и β-аминоолигогексенам (максимумы 1, 2, 4, 5, 7 и 8),
образующихся при 1, 2 и 2, 1 миграции водорода, а третий менее полярный изомер соответствует олигоаминогексену, образующемуся при миграции водорода либо от второго к третьему, либо к четвертому углеродному атому (максимумы 3, 6 и 9).

В ИК-спектре присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1379 $см^{-1}$ и 1469 $см^{-1}$, характерные для групп CH_3 и CH_2, а также полоса 720-740 $см^{-1}$, соответствующая деформационным С-Н колебаниям в неразветвленных цепях $–(CH_2)_n$. Слабая полоса поглощения, обнаруживаемая в области 966 $см^{-1}$, указывает на присутствие малого количества замещенной двойной связи, находящейся на конце теломерной цепи $–RC=CH_2$.

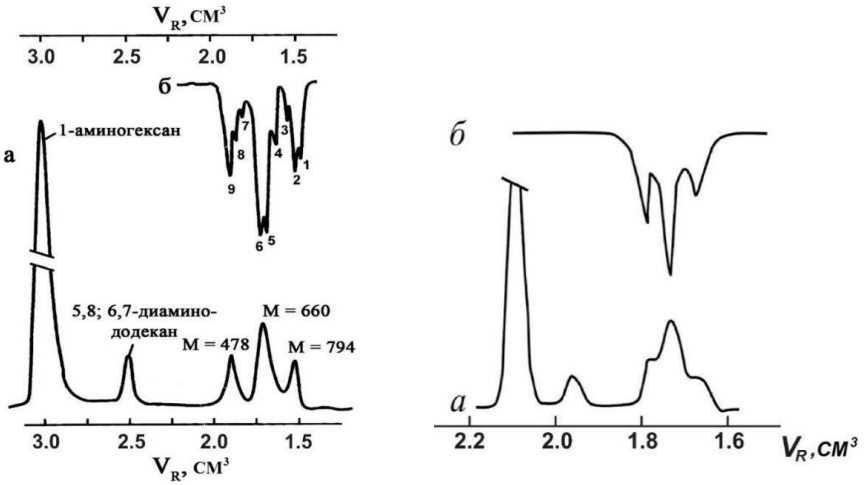
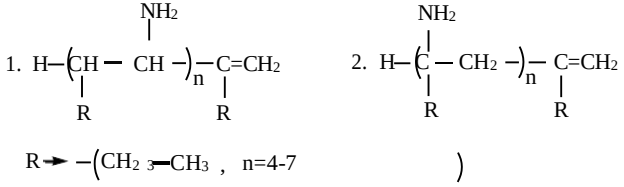


Рис. 13 Адсорбционные кривые ММР продуктов аминирования α-гексена. Адсорбент-Separon SGX C18, элюент метанол:вода (75:25 %), 0.3 мл/мин, Т=20-25 ^{0}С. Здесь и на рис. 14 детекторы: рефрактометр (*а*), УФ-спектрофотометр (λ=254 нм)(*б*).

Рис. 14 Эксклюзионные кривые ММР продуктов аминирования α-гексена.

Благодаря высокому содержанию моноамина в составе продукта в области 1600 $см^{-1}$ зафиксированы сильные полосы поглощения, соответствующие первичной аминной группе NH_2. Полосы характерных для групп NH_2 валентных колебаний наблюдаются также при 3400- 3200 $см^{-1}$.

Структуры получаемых олигомеров можно представит в следующем виде:



Спектры ЯМР ^{1}H подтвердили ИК-спектроскопические данные продуктов.

Таким образом, методом двухдетекторной ЭЖХ установлено, что в составе продуктов аминирования α-гексена наряду с индивидуальными аминоалканами имеет место олигомеризация α-гексена приводящая к возникновению трех фракций с ММ в интервале 460-800. Метод обращенно-фазовой АЖХ позволил выявить в составе продуктов распределение по изомерному составу, при этом каждая теломерная фракция состоит из смеси трех изомеров, разделение которых происходит в порядке уменьшения их полярности [43, 50].

3.2 Исследование структурной неоднородности в побочных продуктах производства ПЭВД

Как известно, в производстве полиэтилена высокого давления (ПЭВД) образуются низкомолекулярные побочные продукты (ПП), отличающиеся нестабильности состава и структуры. Настоящая работа посвящена изучению различных типов структурной неоднородности ПП производства ПЭВД совместным использованием методов высокоэффективной ЭЖХ и АЖХ.

В качестве объектов исследования использовали образцы, взятые из различных партий ПП производства ПЭВД. При эксклюзионном и адсорбционном режимах разделения элюентами служили ДМФА (0.2 мл/мин) и бензол (0.3 мл/мин) соответственно. В случае АЖХ использована двухдетекторная система разделения, состоящей из рефрактометрического и УФ-спектрофотометрического детекторов.

Полученные результаты показывает, что исследуемые образцы хотя близки по значениям общей ММ (M_n= 700-800), но

значительно отличаются по фракционным составам и обладают широким ММР, характеризуются разным содержанием двойных связей, следовательно, и различными значениями f_n по С=С связям (табл. 8). Например, если образец 1 состоит на 95% из из низкомолекулярных фракций с M_w =900 и M_n =740 (5% ММ с 2000) с содержанием С=С связей, равным 2% и с f_n =0.5 (рис.15, кривая 1), то в составе образца 2 (кривая 2) содержание высокомолекулрных фракций с M_w =10000 и M_n=9500 достигает 20%, и образец обладает сравнительно высоким содержанием С=С связей (5%, f_n=1.5).

Таблица 8

Молекулярно-массовые и функциональные характеристики ПП производства ПЭВД

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

Примечание: нижние цифры столбцов (образцы 2 и 3)- суммарные значения ММ образцов.

Более сложным по фракционному составу оказался образец 3. Как видно из рис. 15 (кривая 3), в его состав входят в основном три фракции с разной ММ. Первая с M_w и M_n 11400 и 11200 с максимумом при при значении V_R=9.25, а вторая – с M_w и M_n 4350 и 3510 при V_R =10.75 и последняя - с M_w и M_n 640 и 500 при V_R=14.25, в количествах 20, 17 и 63% соответственно. Содержание С=С связей в его сставе гораздо больше, чем в других, и составляет 10% (f_n= 3.07). Следует отметить, что при этом суммарная ММ образца невысокая (M_w =2840, M_n=800), и продукт обладает довольно широким ММР (M_w/M_n=3.5). Об этом свидетельствует и низкая степень кристалличности указанного продукта (65%). Однако, как и следовало ожидать,

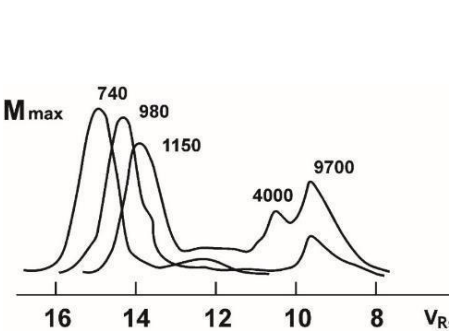
согласно теории, низкая степень кристалличности, указывающая на наличие аморфных и кристаллических структур одновременно, связано также со структурной неоднородностью, приводящей к повышению степени неупорядоченности полимеров.

ИК-спектральный анализ структуры образцов, взятых из различных партий ПП производства ПЭВД, показало, что основной их особенностью является наличие в составе ненасыщенных двойных связей (2-10%) и карбонильных групп, в областях 1650 и 1720 $см^{-1}$ зафиксированы двойные связи и слабые сигналы карбонильных групп соответственно. Параметры ММР и установленные методом ЭЖХ, и содержание С=С связей, определенное методом спектрального озонирования, позволили расчитать среднечисленную функциональность f_n образцов по С=С связям.

На АЖХ хроматограмме, снятой рефрактометрическим детектором, зафиксированы два хорошо разрешенных пика очевидно, характеризующих фракции, состоящие из линейных и разветвленных макромолекул ПЭ (рис. 16, кривая 1), соотношение которых составляет 60:40 %. Для идентификации пиков в качестве модельного образца к анализу был привлечен ПЭ строго линейной структуры, синтезированной по методу Циглера и установлено, что по объему удерживания V_R он соответствует первому пику на хроматограмме образца 3 (рис. 16, кривая 2), а второй, по всей вероятности, соответствует макромолекулам ПЭ разветвленной структуры (V_R =0.8 мл).

На хроматограмме, снятой УФ-детектором, эти же фракции соответствуют двум четко разрешенным бимодальным кривым (кривая 3). Бимодальный характер пиков линейной и разветвленной фракций ПЭ на УФ-детекторе, очевидно, связан с наличием в их составах двух различных типов макромолекул, одна из которых содержит фрагменты С=С связей, являющиеся активным хромофором, избирательно поглощающие в УФ-области. Отсюда видно, что каждая фракция в отдельности делится по типам функциональности, которые фиксируются только УФ-детектором. Связь между бимодальностями УФ-

кривых и непредельностью фракции доказана при хлорировании исследуемого образца 3, в результате которого исчезает бимодальность, и пики, приобретающие унимодальный характер, соответствуют хлорированным макромолекулам ПЭ с линейной и разветвленной структурой (рис.16, кривая 4).



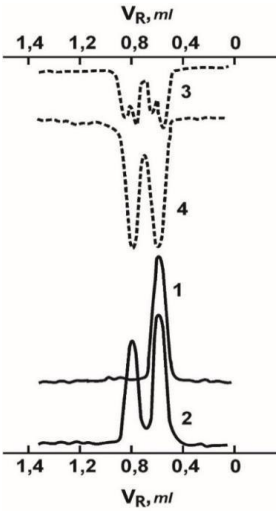


Рис. 15 Эксклюзионные кривые ММР побочных продуктов производства ПЭВД. Детектор рефрактометрический. Адсорбент– Separon SGX, D=100 Å, элюент ДМФА, скорость 0.2 мл/мин,T=20^{0}C.1счет = 0.1 мл.

Рис. 16 Адсорбционные кривые распределения побочных продуктов производства ПЭВД по топологии (кривые 1 и 2) и по РТФ (кривые 3 и 4), снятые в двухдетекторной системе хроматографирования. Сплошные линии – рефрактометр, пунктирные линии - УФ спектрофотометр (254нм). Адсорбент – Separon SGX , D=100 Å, элюент – бензол, скорость – 0.3мл/мин.T=20-25^{0}C.

Доказательством этого является отсутствие двойных связей в составе хлорированного образца. Таким образом, видно, что хлорирование происходит по двум направлениям по обычной реакции дегидрирования и при раскрытии двойных связей. С другой стороны, установлено, что изменение содержания (2-10%), следовательно, и функциональности образцов (f_n=0.5-3) по C=C связям (табл.8), сопровождается изменением интенсивности пиков при V_R=0.5 и 0.8 мл (рис. 16, кривая 3). Имеющиеся модальности при указанных значениях V_R соответствуют макромолекулам ПЭ с ненасыщенными C=C

фрагментами, а менее интенсивные пики при V_R=0.6 и 0.9 соответствуют макромолекулам ПЭ без двойных связей. По значению f_n для первого образца (0.5) явно видно, что одна из двух молекул содержит одну двойную связь. Принимая во внимание тот факт, что в ИК-спектрах исследуемых образцов, кроме C=C связей, обнаружена слабый сигнал карбонильной группы, тоже являющаяся хромофором и хорошо поглощающая в УФ-области, можно полагать, что менее интенсивные пики характеризуют макромолекулы ПЭ с функциональными карбонильными группами.

Таким образом, комплексное использование методов ВЭЖХ позволило установить в составе ПП производста ПЭВД следующие типы структурной неоднородности: Первый– неоднородность по ММ (ЭЖХ), второй неоднородность по топологии, т.е. по структуре цепи и последний по типу функциональности (двухдетекторная-АЖХ). Полученные результаты о составе и структуре ПП производства ПЭВД позволяют, используя различные реакции замещения, целенаправленно осуществлять полимераналогичные превраще ния и получить низкомолекулярный ПЭ с различными свойствами, что, в свою очередь, позволило бы применять его в качестве пластификатора, модификатора и т.п. [6,7].

2.3 Исследование структурной неоднородности в процессе микробиологического синтеза природных полисахаридов и полиацетиленов

В настоящей работе комплексным использованием двухдетекторной ЭЖХ и обращенно-фазовой АЖХ исследовано молекулярно-массовое распределение и функциональные составы природных полисахаридов (ПС) и полиацетиленов (ПА), источниками получения которых являлись базидиомицеты рода *Ganoderma lucidum* *Pleurotus ostreatus***.** Были использованы двухдетекторные варианты указанных методов (рефрактометр, УФ-спектрофотометр), позволяющие параллельно оценить ММ и функциональные характеристики

синтезированных продуктов. Результаты ЭЖХ и АЖХ исследований водных и эфирных экстрактов, полученных после обработки культуральной жидкости соответствующих базидиальных грибов представлены в табл . 9 и на рис. 17 и 18.

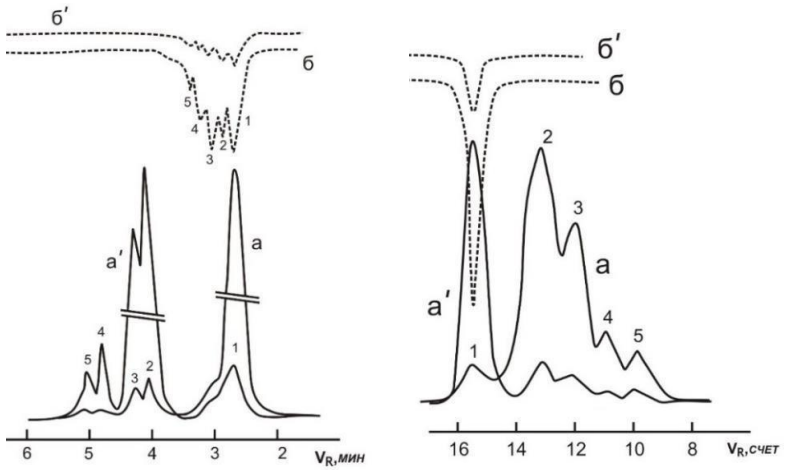


Рис. 17 АЖХ кривые смеси ПА и ПС полученных в процессе биосинтеза базидиальными грибами рода *Ganoderma lucidum,* выделенных при экстракции метиловым эфиром (кривые *а* и *б*) и водой (кривые *а′* и *б′* (штриховая линия). Адсорбент-Separon SGX C 18, элюент-ацетонитрил+H_2O (75:25 %), 0.3 мл/мин.

Рис. 18 Кривые ММР смеси ПА и ПС снятые при ЭЖХ режиме, выделенных при экстракции метиловым эфиром (кривые *а* и *б*) и водой (кривые *а′* и *б′*). Адсорбент-Separon SGX, элюент-ДМФА, 0.3 мл/мин. Здесь и на рис.13 детекторы: рефрактометрический (сплошная линия), УФ-спектрофотометрический (штриховая линия).

Установлено, что между результатами, полученными в случае указанных видов базидиальных грибов существует большое сходство (рис. 17). В обоих случаях по характеру АЖХ хроматограммы можно полагать, что анализируемые продукты состоят из смеси фракций относящихся к двум разным типам соединений. Так как, первая фракция одновременно фиксируется и по рефрактометру (кривые *а* и a^I, пики 1) и по УФ-детектору носящей мультиплетный характер с пяти максимумами с разными интенсивностями (кривая *б,* пики 1-5). Это свидетельствует о наличие в ее составе пяти подфракций

разной функциональности, хорошо поглошающих в УФ области. Индивидуальный характер сигнала фракций по рефрактометру связано с близостью физико-химических параметров, особенно оптических плотностей соединений, имеющихся в ее составе.

По результатам физико – химических анализов установлено их соответствие к ПА соединениям обладающих высокой степенью ненасыщенности, содержащих многочисленных тройных, а также двойных связей, т.е. активных хромофорных групп хорошо поглощающих в УФ области. Остальные 4 фракции фиксируются только по рефрактометру и относятся к хорошо растворимыми в воде ПС, в составе которых основными функциональными группами являются ауксохромные гидроксильные группы не поглощающиеся в УФ области (кривая *а,* пики 2-5). По характеру хроматограмм видно, что в эфирных экстрактах, количественным преимуществом обладают ПА (кривая *а)*, а в водных экстрактах ПС (кривая a^{1}). В обоих случаях количество ПА и ПС выделенных из состава биомасс соответствующих базидиомицетов достигают 70-80%

При выращивании указанных грибов в условиях глубинного культивирования, удалось выделить фракции из состава экстрактов со значением СП в довольно низком интервале 1.0-1.2. Из табличных данных также видно, что в обоих случаях, при использовании базидиомицетов рода *Ganoderma lucidum* и *Pleurotus ostreatus*, наблюдаются идентичные закономерности, фиксируется лишь небольшая разница в количественных соотношениях фракций в составе исследуемых экстрактов.

Изменение ММ указанных фракций в таком широком диапазоне, следовательно, отражаются в значениях степени полидисперсности (СП). Причем суммарные значения СП МЭ экстрактов довольно высокие (3.62 и 3.5) (табл. 8) чем водные экстракты (1.82 и 2.02) (фракции, 6 и 13). Это свидетельствует о том, что в подобранных условиях выращивания биомасс исследуемых базидиальных грибов, как и следовало ожидать, механизмы их действия одинаковы.

Таблица 9

Молекулярно-массовые характеристики ПА и ПС полученные в процессе биосинтеза базидиомицетами *Ganoderma licidum* (фракции 1-7) и *Pleurotus ostreatus* (фракции 7-14). $V_R = C_1 - C_2 lgM$, $C_1 = 24.4$, $C_2 = 4$

Название фракции	Содержаниие фракции, %		ММР		M_w/M_n	V_R (max)	M_p
	В МЭ	В воде	M_w	M_n			
ПА	74	6.0	180	180	1.0	15.35	180
Гексаоза	11	42.5	1085	1085	1.0	13.1	1085
Гептаоза	18	31	1260	1260	1.0	12.15	1260
ОС	3.0	11.5	4390	3600	1.22	10.86	2430
ОС	4.0	10	5450	4500	1.21	9.7	4730
ОС(вода)	-	-	1912	1260	1.82	-	-
ОС(МЕ)	-	-	829	229	3.62	-	-
ПА	71	8.0	180	180	1.0	15.35	180
Гексаоза	12	40	1085	1085	1.0	13.1	1085
Гептаоза	7.0	33	1260	1260	1.0	12.15	1260
ОС	5.0	12	4600	3500	1.31	10.5	2985
ОС	5.0	7.0	5600	4650	1.2	10.0	4000
ОС(вода)	-		1806	893	2.02	-	-
ОС(МЕ)	-		855	244	3.5	-	-

Примечание-ОС-олигосахарид. Жирные цифры суммарные параметры ММР продукта в водном и в МЭ экстракте. M_p^*- M_n в максимуме пиков.

Сравнение УФ- хроматограмм снятых в ЭЖХ и АЖХ режимах показывает, что в последнем случае селективность системы по функциональности ПА соединений высокая. Так, мультиплетные сигналы фракции ПА, зафиксированных в случае АЖХ (рис. 17, кривая *б и б'*), в ЭЖХ режиме отличается мономодальностью (рис.18, кривая *б* и *б'*). С целью изучения химического состава, обнаруживаемые фракции ПА подвергнуты препаративному разделению. Оно было обеспечено в условиях повышенной концентрации экстракта, многократным сбором фракции по соответствующим пикам АЖХ, зафиксированных по УФ-детектору, которые далее были подвергнуты структурному анализу.

В результате проводимых исследований по изучению химического состава и структуры смесей ПА, выращиваемых

базидиальными грибами были идентифицированы 5 известных соединений следующей структуры соответственно по пикам 1-5 (рис.18, кривая *б*). Указанные соединения были зафиксированы последовательно в следующем порядке:

1 - цис-ундека-3,9,10-триен-5,7-дииновая кислота
H_2C=C=CH-C≡C-C≡C-CH=CH-CH_2-COOH;

2 - цис-ундека-2-ен-4,6,10-трииновая кислота
HC≡C-CH_2-CH_2-C≡C-C≡C-CH=CH_2-COOH;

3 - цис-нона-4-ен-6,8-дииновая кислота
HC≡C-C≡C-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH;

4 - цис-ундека-3-ен-5,7,10-триин-1-ол-
HC≡C-CH_2-C≡C-C≡C-CH=CH-CH_2-CH_2OH;

5 - дека-цис-2-транс-8-диен-4,6 диин-1-ол-
CH_3-CH=CH-C≡C-C≡C-CH=CH-CH_2OH.

Подобранные хроматографические условия проведения анализа позволяют не только контролировать условия культивирования, а также последовательно состав и структуру продуктов биосинтеза, эффективность действия различных грибов в отдельности. Была разработана методика получения ПС и ПА, выявлены факторы, регулирующие их соотношений [30, 55, 57].

ВЫВОДЫ

I. Исследование неоднородности полимеров по ММ методом ЭЖХ в монодетекторной системе хроматографирования

• Рассмотрены условия окислительной поликонденсации фенилазометинфенолов с помощью кислорода воздуха и NaOCl в водно-щелочной среде. Показано, что испытанные планарные ди-, три- и олигофенолы, графт-соолигоанилины с Шиффовыми заместителями при нормальных условиях активно взаимодействуют с ацетатами двухвалентных переходных металлов (Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} и Pb^{2+}) с образованием металлополимерных комплексов с регулируемыми параметрами ММР в широком диапазоне, обладающие магнитной

чувствительностью и антибиотической активностью против ряда тестмикрокультур [2, 3, 4, 8, 20, 38, 46, 47, 52].

• В указанных выше условиях нами впервые получены олигомеры 2- и 4-аминопиридинов, ранее синтезированные только электролизом, и установлена зависимость молекулярно-массового распределения от условий реакции. Показано, что комплексы этих олигомеров с ацетатами переходных металлов с регулируемыми параметрами ММР могут быть использованы в качестве высокоэффективных катализаторов в реакциях этерификации, гидролиза, амидирования, эпоксидирования и других процессах [1, 2, 3, 4, 8].

• В присутствии рециркулируемых хлороалюминатных ионных жидкостей, а также в сочетании их с Ti-содержащими комплексами с привитыми «ионно-жидкостными» лигандами осуществлена олигомеризация α-олефинов. Изучено ММР и показано возможность селективного получения продуктов с олигоалкилнафтеновой структурой с низкой полидисперсностью и регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками [5, 19, 22].

• Осуществлен эксклюзионно - хроматографический контроль над процессом фотоэлектрохимического синтеза олигосульфоимидов, олигоакрилатов, фурановых смол, бинарных и тройных сополимеров МА с α-олефинами и (мет)акриловой кислоты, а также процессом олигомеризации полиаминотиокарбамидных макромономеров и в зависимости от условий электролиза синтезированы соответствующие олигомеры с регулируемыми параметрами ММР и функциональностью [11, 14, 28, 31, 33, 36, 37, 39, 41, 42, 44, 53, 59, 60].

• Исследовано ММР моноалкил (C_8-C_{12}) фенольформальдегидных олигомеров, модифицированных азотсодержащими органическими соединениями и продуктов их высокотемпературного взаимодействия с соевым маслом. Выявлена зависимость полимолекулярности исходных компонентов и конечных продуктов от степени модификации

олигомера, от массового соотношения исходных компонентов [34, 40, 45, 48, 49].

II. Исследование структурной неоднородности полимеров методом ЭЖХ в двухдетекторной хроматографической системе

• Изучение структурной неоднородности олиго эпихлоргидринов, синтезированных в среде метильбензолов методом двухдетекторной эксклюзионной ВЭЖХ и критической хроматографии показало, что помимо с ММР в его составе наблюдается и распределение по типам функциональности. Так, в составе олигомерных продуктов были обнаружены семь типов, в том числе один циклический и шесть линейных бифункционалных макромолекул с различными параметрами ММР [5, 35, 50].

• Методом ЭЖХ исследованы ММР полифункциональных полимерных комплексов на основе полиаминов и тиокарбамида, содержащих в макроцепи эписульфидные гетероциклы, нитрильные, аминные и амидные группы, а также фрагменты четвертичных аминов и хлора. В зависимости от условий синтеза в составе полимерных комплексов обнаружены различные фракции, начиная с аддуктов, состоящих из исходных компонентов, до олигомеров с ММ в пределах 3500-4500. Двухдетекторная система хроматографирования позволила установить необходимые условия получения полимерных комплексов с заданной функциональностью и ММ [9, 12].

• Изучены закономерности образования продуктов реакции поликонденсации ангидрида норборнендикарбоновой кислоты с этиленгликолем и малеиновым ангидридом. Двухдетекторная система хроматографирования позволила выявить в составе исследуемых продуктов шесть типов бифункциональных макромолекул, а также молекул индивидуальных аддуктов, образующихся при различных комбинациях исходных соединений [26].

• Методом двухдетекторной ЭЖХ исследован также процесс одностадийного синтеза алкидных смол на основе глицерина, фталевого ангидрида и растительных масел с применением в качестве катализаторов новых сульфокатионитов и Ti-содержащих метал-полимерных нанокомпозитов. Выявлены возможности регулирования молекулярно-массового распределения полученных алкидных смол в зависимости от природы катализатора и условий осуществления реакции [22, 23, 27].

• Методом ЭЖХ исследована динамика изменения молекулярной структуры и функциональности полимерных пленок на основе ПЭВД при эксплуатации в природных условиях, а также изучен процесс модификации полиэтиленовых образцов дихлоркарбеном, образующегося в результате термолиза трихлорацетата натрия. Показано, что в результате воздействия деструктурирующих природных факторов в составе полимерных пленок образуется серия низкомолекулярных фракций, содержащих двойные связи и карбонилные группы [10].

III. Исследование структурной неоднородности полимеров в многомерной хроматографической системе.

• В многомерной хроматографической системе, с использованием методов ЭЖХ и нормально-фазовой АЖХ исследованы структурные неоднородности низкомолекулярных побочных продукты производства ПЭВД. Показано, что в составе исследуемых продуктов, помимо с ММР и РТФ, существует неоднородность по топологии макромолекул. Так применяемая хроматографическая система позволила обнаружить в составе исследуемых продуктов линейные и разветвленные олигоэтиленовые макромолекулы с функциональной концевой двойной связью и без нее [6, 7].

• Методы ЭЖХ и обращенно-фазовой АЖХ (многомерная хроматография) позволили выявить в составе продуктов продуктов аминирования α-гексена разделение по изомерному

составу. Показано, что при этом каждая теломерная фракция состоит из смеси трех изомеров, разделение которых происходит в порядке уменьшения их полярности т.е., первые два изомера соответствуют более полярным α- и β-олигоаминогексенам, образующихся при 1,2 и 2,1 миграциях водорода, а третий, менее полярный, олигоаминогексену, образующемуся при миграции водорода либо от второго к третьему, либо к четвертому углеродному атому (γ- изомер) [24, 43, 58].

•. Разработана методика анализа структурной неоднородности продуктов реакции взаимодействия нафтеновых кислот с полигликолями и алкилоламином. Показано, что меняя условии этерификации можно регулировать количества низкомолекулярных моно-, ди- и триэфиров, а также высокомолекулярных полиэфиров, в составе продуктов и получить НПАВ с различной степенью гидрофильности, имеющей важное значение при разработке нефтяных деэмульгаторов [51].

• Комплексное использование методов АЖХ и ЭЖХ (многомерная хроматография) позволили выявить в составе алифатических эфиров синтетических нафтеновых кислот, полученных в присутствии нанокатализаторов на основе сульфированного полистирола, кроме индивидуальных алкиловых эфиров, и высокомолекулярные олигоэфиры являющиеся продуктами побочной реакции переэтерификации. Установлено, что наличие наночастиц металла в составе катализаторов при низких концентрациях позволяет регулировать параметры ММР продуктов и повысить роль той или иной реакции в процессе [29].

• Комплексным использованием двухдетекторной ЭЖХ и обращеннофазовой АЖХ (многомерная хроматография) исследовано ММР и функциональные составы полисахаридов и полиацетиленов, полученные в процессе биосинтеза, источниками которых являлись базидиомицеты рода *Ganoderma lucidum* и *Pleurotus ostreatus*. При выращивании указанных грибов в условиях глубинного культивирования в составе их

мицелл выделены и идентифицированы четыре фракции полисахаридов с разными параметрами ММР и пять фракций полиацетиленовых соединений, с сопряженными ненасыщенными связями различной функциональности [15-18, 21, 25, 30, 32, 55, 57].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Рагимов, А.В. Синтез и исследование олигоаминопиридинов / А.В. Рагимов, Р.Е.Кулиев, Г.Г.Гаджиев [и др.] // Высокомелек. соед., – Москва: 1993. А. Т.35. № 6. – с. 606-610.
2. Vilayetoğlu, A.V., İsmet Kaya, Ayşe Soyal, Martınova, E., Bektaşi, N.R. Şiff-Baz oluşumu reaksiyonunda oliqofeniliminoazometinfenöl qraftcopolimerinin sentezi ve özellikltri // 13 Ulusal kimya konqresi, – 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 konqresi, Samsun: – 31Ağustos-4 Eylül, – 1999, – s.676.
4. Vilayetoğlu, A.V., Ismet Kaya, Hasan Topak, Bektaşi, N.R. Fenilazometinfenölün oksidatif polikondensasyon reaks1iyonunun araştırması // 13 Ulusal kimya konqresi, – Samsun: – 31Ağustos-4 Eylül, – 1999, – s.679
5. Бекташи, Н.Р. Высокоэффективная жидкостная хроматография олигоэпихлоргидринов / Н.Р.Бекташи, Д.Н.Алиева, Р.А.Джалилов [и др.] // Высокомелек. соед. Б, – Москва, – 2000. Т.42. № 10. – с. 1769-1774.
6. Bektashi, N.R, Dzhafarov, 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. Высокоэфффективная 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 олиготолилазометинфенола / 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., Bektaşi, N.R. Kükürt ve azot içeren episulfit polimer kompleksinin yüksek efektifli eksklüzyon kromatografik araştırması // 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. Bektaşi, N.R. Fotoelektrokimyəvi metodla sintez olunmuş oliqometakril turşusunun molekul kütle paylanmasının öyrənilməsi / N.R. Bektaşi, E.M. Quliyev, S.A. Bektaşi [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 theAbsheron 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. Биодеградация Бакинской нефти и углеводородов 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. Bektaşi, N.R. Graftkooligoazometinfenölün eksklüzyon kromatografik araştırması // 24 Ulusal kimya kongresi, – Zonguldak: –29 haziran-2 temmuz, –2010. – PS-29.
21. Салманов, М.А. Биодеградация 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.Аманулаева, Р.В.Алиева [и др.] // Нефтехимия, – Москва: – 2011. т.51, №5. – с.376-381.
24. Bektaşi, 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 Azeribaijan 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. Аманулаева, Г.И. Исследование сложных алкилированных эфиров карбоновых кислот, полученных в присутствии (нано)катализаторов полимерного типа методом жидкостной хроматографии / Г.И.Аманулаева, Н.Р.Бекташи, Р.В.Алиева [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2011. №10. – с.22-26.
28. Кулиев, Э.М., Асланов, Т.А., Бекташи, Н.Р. Олиго-п-ксилолсульфоимид в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20 // Конфер.посвященной 100-летию акад. А.М. Кулиева – Баку: 2012, – с.119.
29. Аскерова, Х.Г, Молекулярные характеристики олиоалкилнафтеновых 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. «Новейщие 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 hedrocarbons and phenols be a method of reversed phase high efficient liquid chromatographu / M.G.Veliyev, M.A.Salmanov, N.R.Bektashi [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*-ксилолсульфоамида / 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. Bektaşi, N.R., Bektaşi, S.R. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi ile polimerlerin çeşitli özellikleri üzerinə 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 этилендиамидадисульфоимида дисахаринкарбоновой кислоты, синтезированных методом фотоэлектрохимии /

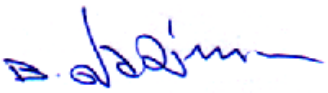
Э.М.Кулиев, Н.Р.Бекташи, Т.А.Асланов // Химические проблемы, – Баку: 2014. №. – с.169-173.
37. Кулиев, Э.М, Асланов, Т.А, Бекташи, Н.Р., Асланова, Э.Т. Фотоэлектрохимическая окислительная поликонденсация тетраметилендиамидосульфоимида-дисахарин карбоновой кислоты // Шахтахтинский-90, материалы респ. научной конф., – Баку: – октябрь, – 2015, – с.231.
38. Бекташи, Н.Р., Джафаров, В.Д. Эксклюзионная хроматография олигофенилазометинфенола 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-гидроксибутилового 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. Bektaşi, N.R., Quliyev, E.M., İşenko, N.Y. Aslanova, E.T., Babayeva, G.B., Cəfərov, V.C. Fotoelktrokimyəvi üsulla malein anhidridinin C_6, C_7 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. Əmiraslanova, M.N., Əliyeva, R.V., Bektaşi, N.R. Rüstəmov, R.Ə., Əliyeva, Ş.R., Məmmədzadə, F.A., Əliyeva, A.P. Olefin turşusu və alifatik spirtlər əsasında mürəkkəb efirlərlə calaq olunmuş monoalkil (C_8-C_{12})fenolformaldehid oliqomerlərinin molekul-kütlə paylanmasının gel-xromatoqrafiya üsulu ilə tədqiqi // Akademik B.Q.Zeynalovun 100 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi-texniki konfrans, –Bakı: – 29-30 iyun, – 2017, – s.255.
46. Бекташи, Н.Р. Синтез и исследование молекулярномассового распределения и структуры олигофенилазометинфенола и металлокомплексов на его основе / Н.Р.Бекташи // Журнал «Нефтегазовые технологии и аналитика», – Москва: – 2017. №9. – с.14-19.
47. Бекташи, Н.Р., Джафаров, В.Д., Мамедов, Б.А. Синтез и исследования полимерных металлокомплексов на основе планарных олигофенолов с шиффовыми заместительями // Олигомеры -2017, Сборник трудов XII межд. конф.по химии и физикохимии олигомеров, Т.2, – Черноголовка: 16-21 октября – 2017. – с.31.
48. Амирасланова, М.Н. Исследование молекулярно-массового распределения моноалкил (C_8-C_{12}) 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.
49. Амирасланова, М.Н. Исследование молекулярно-массовых характеристик азотсодержащих моноалкил (C_8-C_{12})

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.

50. 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.
51. Бекташи, Н.Р. Жидкостная хроматография неионогенных поверхностно-активных веществ на основе нафтеновых кислот / Н.Р. Бекташи // Журнал «Нефтегазовые технологии и аналитика», – Москва: – 2018. №6. – с.14-19.
52. 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.
53. Бекташи,Н.Р.Фотоэлектрохимическая олигомеризация пол иаминотиокарбамидных макромономеров / Н.Р.Бекташи // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – Москва: – 2019. № 8. – с. 140-145.
54. 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.
55. 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.

56. 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.
57. 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.
58. 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.
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.



Защита диссертации состоится 06 июня 2024 года в $10^{\underline{00}}$ на заседании Диссертационного совета ED 1.15 действующий при Институте Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Нагиева Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики

Адрес: AZ1143, Азербайджанская Республика, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113

С диссертацией можно ознокомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Нагиева Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики

Электронные версия автореферата размещены на официальном сайте www.kqkiamea.az

Автореферат разослан по соответствующим адресам 06 мая 2024 года

Подписано в печать: 25.04.2024
Формат бумаги: 60x84$^{1/16}$
Объем:77022
Тираж: 70