

Əlyazması hüququnda

XURAMAN ŞAMIL qızı HACIƏHMƏDZADƏ

**POLİİZOBUTİLENİNİN KATALİTİK DESTRUKSİYASI,
MODİFİKASIYASI PROSESLƏRİNİN TƏDQIQI, RİYAZI
MODELLƏŞDİRİLMƏSİ VƏ PARAMETRLƏRİNİN
HESABLANMASI**

3303.01. "Kimya texnologiyası və mühəndisliyi"

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

BAKİ – 2017

**Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad.
M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda yerinə
yetirilmişdir**

Elmi rəhbərlər: texnika üzrə elmlər doktoru, professor
Ç.Ş.İbrahimov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
F.Ə. Novruzova

Rəsmi opponentlər: kimya üzrə elmlər doktoru
N.A. Zeynalov

texnika üzrə elmlər doktoru, professor
M. M.Səmədov

Aparıcı təşkilat: AMEA Polimer Materialları İnstitutu
«Kapsuləmələgətirən polimerlərin texnologiyası laboratoriyası»

Dissertasiya işinin müdafiəsi “ _____ ” _____ 2017-cı il,
saat _____ da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik
M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdindəki
Dissertasiya Şurasının (D.01.021) iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı ş., Az1143, H.Cavid prospekti, 113
e-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya işi ilə akad.M.F.Nağıyev adına AMEA-nın Kataliz və
Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « _____ » _____ 2017-cı ildə
göndərilmişdir.

**D.01.021 Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.**

S.Ə.Əliyeva

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
Институт Катализа и Неорганической Химии им. академика
М.Ф.Нагиева

На правах рукописи

ХУРАМАН ШАМИЛЬ кызы ГАДЖИАХМЕДЗАДЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И РАСЧЕТЫ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И МОДИФИКАЦИИ
ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

3303.01. "Химическая технология и инженерия"

АФТОРЕФРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по технике

БАКУ - 2017

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı: Əksər hallarda destruksiya polimerləşmə reaksiyası ilə yanaşı gedərək onu mirəkkəbləşdirir. Odur ki, destruksiyanı nəzərə almadan polimerlərin sintezinin elmi əsaslarını yaratmaq mümkün deyildir.

Lyuiss turşularının təsiri ilə polimerlərin katalitik destruksiyası nisbətən yeni sahə olub, tədqiqatçı alimlərin böyük marağına səbəb olmuşdur. Həmin turşuların yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinə görə onların parametrlərinin qarşılıqlı təsiri polimerlərin molekulyar kütləsinin dəyişməsinə səbəb olur ki, bu da onların modifikasiyası üçün əlverişlidir.

Hal – hazırda polimerləşmə proseslərinin riyazi modelləşdirilməsi vacib məsələ kimi qarşıya çıxmışdır çünki, məsələn, polimerləşmə mexanizmi göstəricilərinə və kinetik sabitlərin qiymətlərinə əsaslanaraq ixtiyari konfigurasiyalı reaktorun parametrlərini hesablamaq, müxtəlif rejimlərdə sintez aparmaq üçün proqnoz vermək, çevrilimə dərəcəsini hesablamaq mümkün olur. Beləliklə, poliizobutilenin katalitik destruksiyası və modifikasiyası proseslərinin riyazi modelləşdirilməsi sahəsində tədqiqatların aparılması aktualdır.

İşdə poliizobutilenin Lyuiss turşularının təsiri ilə katalitik destruksiyası və onun həmin turşuların təsiri ilə polyar monomerlər olan akrilonitril və vinilasetatla modifikasiyası proseslərinin həm laboratoriya şəraitində həm də nəzəri tədqiqatları əks etdirilmişdir.

İşin məqsədi. $AlEtCl_2$ katalizatorunun iştirakı ilə poliizobutilenin (PIB) destruksiyası zamanı radikal mexanizminin mövcudluğunun riyazi təsdiqi və bu mexanizmin riyazi mövcudluğuna əsaslanaraq polyar monomerlər olan akrilonitril və vinilasetatla modifikasiyası proseslərinin kinetik tədqiqatlarının aparılması, kinetik və riyazi modellərin işlənilib hazırlanması, model parametrlərinin hesablanması, təcrübi və model göstəricilərinin adekvatlığının isbat edilməsindən ibarət olmuşdur.

İşin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq poliizobutilenin Fridel – Krafts katalizatorunun inisiatorluğu ilə destruksiya dərəcəsinin və polyar monomerlər- akrilonitril və vinilasetatla modifikasiyası prosesinin optimal şəraitinin və optimal layihələşdirilməsinin elmi əsasları işlənilib hazırlanmışdır.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Poliizobutilenin yeni fiziki – kimyəvi xassəli polimerlərin sintezinin proqnozlaşdırılması, təcrübə vasitəsilə müxtəlif molekulyar kütləli və alınması mümkün olmayan xarakterik özlüklü poliizobutilen maddələrinin hesablama yolu ilə alınması,

destruksiya və modifikasiya proseslərinə təsir edən bütün amilllərin əlaqələndirilməsi, prosesin istənilən rejiminin hesablamaya yolu ilə əldə edilməsi aparılan tədqiqatların praktiki əhəmiyyətini aşkara çıxarır.

Nəşr olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 20 elmi iş nəşr olunmuşdur. Bunlardan 17-i məqalə (“Azərbaycan Kimya Jurnalı”, “Журнал прикладной химии. Санкт-Петербург”, “Azərbaycan Neft Təsərrüfatı” “Энциклопедия инженера-химика и др”),

İşin aprobasiyası: Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı respublika və beynəlxalq elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur: Akademik M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı-2008; Alüminium hallogenid həyəcanlandırıcıların iştirakı ilə calaq sopolimerləşmə reaksiyaların tədqiqi. Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III Respublika konfransının materialları. Sumqayıt-2015; Akademik T.Şahtaxtinckinin 90-illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı-2015;

İşin həcmi və quruluşu: Dissertasiya işi 7 şəkil, 51 cədvəl, 14 qrafik daxil olmaqla 169 səhifədə çap edilmişdir. Dissertasiya giriş, ixtisarlarm siyahısı, 4 fəsil, nəticələr, 219 adda istinad edilmiş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısından ibarətdir.

Birinci fəsildə dissertasiya işinin mövzusunda aid dövrü ədəbiyyatda və bir sıra nüfuzlu mənbələrdə dərc edilən elmi işlər hərtərəfli araşdırılmış, tənqidi təhlil edilmiş və müvafiq çatışmamazlıqlar üzə çıxarılmışdır.

İkinci fəsildə vakuum qurğusunun reaktor hissəsinin və vakuum viskozimetrinin quruluşu, təcrübənin aparılması üsulu, poliizobutilenin destruksiyası məhsulunun strukturu və tərkibinin təyini, destruksiyanın kimyası şərh olunmuşdur.

Üçüncü fəsil poliizobutilenin Lyuis turşusunun təsiri ilə katalitik destruksiyasının riyazi modeli və parametrlərinin hesablanmasına həsr olunmuşdur. Poliizobutilenin destruksiyası prosesinin kinetik tədqiqatları, polimerlərin dispersiyalarının və modifikasiyalarının və onların əsasında kompozisiyaların alınmasının prinsipial texnoloji sxemi, poliizobutilenin katalitik destruksiyası reaksiyasının aktivlik enerjisi və tərtibinin təyini əks etdirilmişdir.

Dördüncü fəsildə poliizobutilenin polyar monomerlərlə modifikasiyası proseslərinin riyazi modeli və parametrlərinin hesablanması məsələlərinə aydınlıq gətirilmişdir. Reaksiya şəraitinin poliizobutilenin akrilonitrillə və vinilasetatla modifikasiyasına təsirinə

tədqiqi, həmçinin poliizobutilenin akrilonitrillə və vinilasetatla modifikasiyası reaksiyasının kinetik parametrlərinin hesablanma yolu ilə yerinə yetirilməsi şərh olunmuşdur.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Dissertasiya işində mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi formalaşdırılmış, alınmış nəticələrin yeniliyi, elmi və praktiki əhəmiyyətləri qiymətləndirilmişdir. İşə aid dövrü ədəbiyyatda və başqa mənbələrdə olan materialların tənqidi analizi verilmiş və dissertasiya işində həll ediləcək məsələlər haqqında məlumat əks etdirilmişdir. Burada polimerlərin destruksiyası və modifikasiyası sahəsində hazırkı dövrə qədər aparılan elmi işlər haqqında qısa məlumat verilmiş, üstün və çatışmayan cəhətlər analiz edilmişdir. Dissertasiya işində poliizobutilenin Fridel – Krafts katalizatorlarının təsiri ilə katalitik destruksiyasının öyrənilməsində onun dağılmasının radikal – zəncir mexanizmi ilə gətirdiyi müəyyənləşdirilmişdir. Bu mexanizm nəticəsində həmin reaksiyada şaxəli poliizobutilenin alındığı aşkarlandığına görə onun xassələrinin dəyişdiyi sübuta yetir. $AlEtCl_2$ katalizatorunun təsiri ilə aşağı temperaturlarda (20-60°C) PİB-in destruksiyası prosesinin makrokinetikasi sahəsindəki tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Belə ki, müxtəlif şəraitdə aparılmış destruksiya prosesi parametrlərinin əlaqələndirilməsi, prosesin riyazi modeli, proses parametrlərinin hesablanması nəticələri şərh edilmişdir.

Təcrübi göstəricilər və onların analizi

Təcrübələr 20°C – də n–heksanla, 40 – 60°C – də isə n–dekanla aparılır. Bütün təcrübələrdə standart poliizobutiləndən istifadə edilmişdir. Onun molekulyar kütləsi 1.540.000-ə bərabərdir. Reaksiyanı başlamazdan əvvəl poliizobutilen mexaniki qarışıqlardan təmizlənir. Bunun üçün götürülmüş poliizobutilen heksanda çox da özlülü olmayan məhlul əmələ gələndə qədər həll edilir. Su nasosundan istifadə edərək filtr vasitəsi ilə məhlul süzülür, sonra hər hansı bir spirtə (CH_3OH , C_2H_5OH) çökdürülür. Çökdürülmüş PİB –quruducu şkafda vakkum altında sabit çəkilyə gələndə qədər qurudulur.

Reaksiya üçün lazım olan ikinci reagent katalizatorudur. Təcrübələr etil alminium dixlorid ($AlEtCl_2$) katalizatorunun təsiri nəticəsində vakuüm qurğuda havasız şəraitdə aparılır. Reaksiyaya lazım olan katalizatorun müəyyən qatılığını hazırlamaq üçün həlledici kimi heksandan istifadə edilir. Katalizatorun məlum qatılığını hazırlamaq üçün çəkisi məlum olan ampulalardan istifadə olunur. ($AlEtCl_2$) katalizatoru ağ

rəngdə kristallik maddədir, kəskin qoxuludur, açıq havada tüstülənir. Cox güclü yeyici xassəyə malikdir..

Poliizobutilenin modifikasiyası polyar monomerlər – akrilonitril və vinilasetatla Lyuis turşularının təsiri altında aparılır.

PİB – in destruksiyası və modifikasiyasını aparmaq üçün istifadə edilən reaktor və kinetikanı öyrənmək üçün vakuüm viskozimetri pıreks şüşəsindən hazırlanmışdır. Onlar qaynaq edilmiş sistemlərdir və havanın daxil olması mümkün deyil. Hər iki sistem vakuüm qurğusuna birləşdirilir və diqqətlə termovakuümləşdirilir ($\approx 10^{-5}$ mm.c.süt).

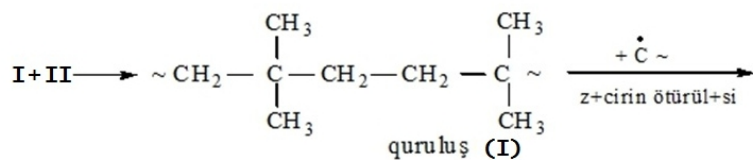
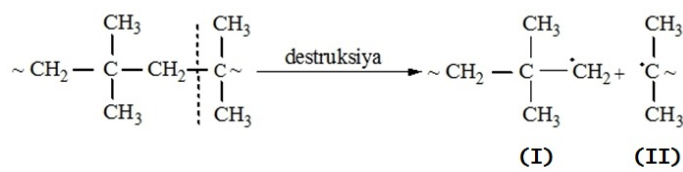
PİB məhlulların xarakteristik özlülüğü Ubellod tipli viskorimetrdə benzol məhlulunda 30°C temperaturda təyin edilmişdir .

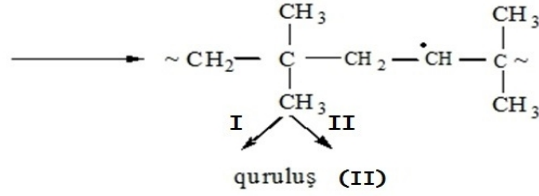
PİB–in orta özlülük və molekulyar kütləsi Mark–Hauvinq tənliyi ilə hesablanmışdır:

$$[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,56}$$

Desturaksiyaya məruz qalmış poliizobutilenin spektroskopik tədqiqatları

^{13}S karbon-nüvə maqnit rezonansı məlumatı, əsasən şaxələnmiş makromolekulların yaranması və makromolekullarda destruksiya olunmuş poliizobutilenin seqmentlərinin mövcudluğu Lyuis turşularının hərəkəti ilə makromolekulların katalizator parçalanmasının radikal-zəncirvari mexanizmini təsdiq edir.





Poliizobutilenin Lyuis turşularının təsiri ilə katalitik destruksiyanın riyazi modeli və parametrlərinin hesablanması

PİB - in destruksiyası prosesi vakuum şəraitində aparıldığına görə onun məqsəd funksiyası olan nisbi özlülük η və molekulyar kütlə M - ə PİB - in təcrübə üçün götürülmüş miqdarı $-\Pi, q$, katalizatorun qatılığı - $[kt]$, mol/l, temperatur- $T, ^\circ\text{C}$, reaksiya müddəti - t , saat kimi amillərin təsirinə bir reaksiya variantı gedişində müəyyən etmək mümkün deyildir. Məqsədimiz aparılmış ayrı - ayrı reaksiya variantlarının əlaqəsini yaratmaq üçün riyazi formul təklif etmək və onun köməyi ilə təcrübədə alınması mümkün olmayan göstəriciləri hesablamalarla əldə etməyə nail olmaqdır. Bunun üçün aşağıdakı formullar təklif edilmiş və nəticələrdən görüldüyü kimi, onlar təcrübə göstəriciləri adekvat olaraq təsdiq etmişdir:

$$\eta_i = a_0 + a_1 \Pi_i + a_2 [kt]_i + a_3 T_i + a_4 t_i + a_5 \Pi_i [kt]_i + a_6 \Pi_i T_i + a_7 \Pi_i t_i + a_8 [kt]_i t_i + a_9 [kt]_i T_i + a_{10} T_i t_i \quad (1)$$

$$M_i = f(\eta_i) \quad (2)$$

$M - \eta$ asılılığı Mark - Hauvinq tənliyi ilə təyin edilir :

$$\eta = 6.1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.56}$$

$$\lg M = \frac{\lg \eta + 4 - 0.7853}{0.56} = \frac{\lg \eta}{0.56} + 5.7405 \quad \text{və ya} \quad M = \exp\left(\frac{\lg \eta}{0.56} + 13.2181\right) \quad (3)$$

(3) tənliyini inkişaf etdirərək η - nin yerinə (1) tənliyini qoyuruq ki, bu da $M - \eta$ - nin təcrübə çərçivəsindəki əlaqəsinin bütün variantlarını hesablamağa imkan verir. Burada a_0, a_1, \dots, a_{10} əmsallarının ədədi qiymətlərini tapmaq üçün istifadə edilən təcrübə variantlarının sayıdır.

Əmsalları tapmaq məqsədilə cədvəl 1 - dəki təcrübə göstəriciləri (1) tənliyində yerlərinə qoyaraq 20 şərti tənlikdən ibarət sistem alırıq və ən kiçik kvadrat üsulundan istifadə etməklə 11 tənlikdən ibarət normal tənliklər sistemi alırıq. On bir məchuldən ibarət olan həmin sistemi həll

etməklə a_0, a_1, \dots, a_{10} əmsallarını bir qiymətli olaraq tapıb (1) də yerinə qoymaqla, alırıq :

$$\eta = 2.4530 - 1.4171\Pi - 3.9410[\text{kt}] + 0.2346 \cdot 10^{-2} T - 0.4598 \cdot 10^{-3} t + 3.4607 \times \Pi [\text{kt}] + 0.2411 \cdot 10^{-3} \Pi \cdot T + 0.6209 \cdot 10^{-4} \Pi \cdot t + 0.1413 \cdot 10^{-1} [\text{kt}] T - 0.2371 \times 10^{-3} [\text{kt}] \cdot t - 0.1108 \cdot 10^{-5} T \cdot t \quad (4)$$

Beləliklə, belə nəticə çıxarıraq ki, (3) və (4) tənliklərini poliizobutilenin sistemdəki miqdarının $0.6012 \div 1.00815q$, katalizatorun $0.0092 \div 0.23$ mol/l, temperaturun $20 \div 60^\circ\text{C}$, proses müddətinin $2 \div 600$ dəq intervallarındakı qiymətləri halında poliizobutilenin katalitik destruksiyası prosesinin əsas parametrlərini əlaqələndirən empirik tənliklər kimi qəbul etmək olar.

Cədvəl 1.

Poliizobutilenin AlEtCl_2 turşusunun təsiri ilə destruksiyası prosesinin təcrübi və hesablanmış qiymətləri.

Sıra №	Π, q	$[\text{kt}], \text{mol/l}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{dəq}$	η^{tec}	η^{tec}	M^{tec}	M^{tec}	Xəta, %
1	0.6012	0.23	40	2	1.67	1.40	1374700	1003330	16
2	0.6012	0.23	40	12	1.47	1.40	1094660	1003330	5
3	0.6012	0.23	40	25	1.31	1.39	891071	990567	-6.2
4	0.6012	0.23	40	60	1.25	1.37	819509	965261	-9.73
5	0.6012	0.23	40	300	1.20	1.25	761895	819509	-3.87
6	0.6012	0.23	40	600	1.18	1.09	739368	641701	7.6
7	0.6012	0.23	40	30	1.28	1.39	854961	990567	-8.4
8	0.80255	0.23	40	30	1.19	1.26	750594	831254	-6.2
9	1.00815	0.23	40	30	1.17	1.14	728216	695210	-2.63
10	0.80255	0.23	60	12	1.38	1.39	977875	990567	-0.66
11	0.80255	0.046	60	12	1.41	1.45	1016160	1068210	-2.67
12	0.80255	0.0092	60	12	1.49	1.47	1121400	1094660	1.49
13	0.80255	0.046	20	180	1.23	1.27	796241	843071	-3.3
14	0.80255	0.046	40	180	1.21	1.31	773270	891071	-7.9
15	0.80255	0.046	60	180	1.18	1.36	739368	952714	-15.7
16	0.6012	0.0092	20	2	1.77	1.64	1525140	1330910	7.6
17	1.00815	0.23	60	600	1.00	0.96	550174	511495	4.0
18	0.6012	0.046	20	8	1.58	1.57	1245220	1231180	0.35
19	1.00815	0.0092	60	30	1.32	1.30	903256	878961	1.56
20	0.80255	0.046	20	60	1.25	1.30	819509	878961	-4.0

Poliizobutilenin destruksiyası prosesinin kinetik tədqiqatları

İşin hazırki bölməsində poliizobutilenin AlEtCl_2 katalizatorunun təsiri ilə destruksiyası prosesinin çıxış parametrləri olan xarakteristik özlülüyün η və molekulyar kütlənin M giriş parametrləri $[\text{kt}]$, Π , T və t -dən asılı

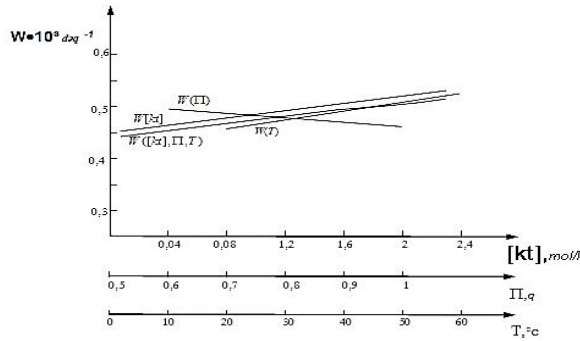
olaraq dəyişmə sürətlərinin qanunauyğunluqları sahəsindəki tədqiqatların nəticələri verilmişdir.

Biz əvvəlki tədqiqatlarımızda PİB-in katalitik destruksiyası prosesi üçün η və M -in giriş amilləri ilə əlaqələndirilməsini (3) və (4) tənliklərilə ifadə etmişdik. Xarakteristik özlülük və molekulyar kütlənin zamana görə dəyişmə sürətini aşağıdakı tənliklər ifadə edir.

$$W = -\frac{d\eta}{dt} = 0.4598 \cdot 10^{-3} - 0.6209 \cdot 10^{-4} \Pi + 0.2371 \cdot 10^{-3} [kt] + 0.1108 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (5)$$

$$W' = -\frac{dM}{dt} = \left[\exp\left(\frac{\ln \eta}{0.56} + 13.2181\right) \cdot \frac{d\left(\frac{\ln \eta}{0.56} + 13.2181\right)}{dt} \right] = 1.7857 \frac{M \cdot W}{\eta}, \text{ d\text{ə}q}^{-1} \quad (6)$$

Kinetik parametrlərinin hesablanması aparmaq üçün (3), (4), (5) və (6) tənliklərindən və təcrübi göstəricilərdən istifadə edirik.



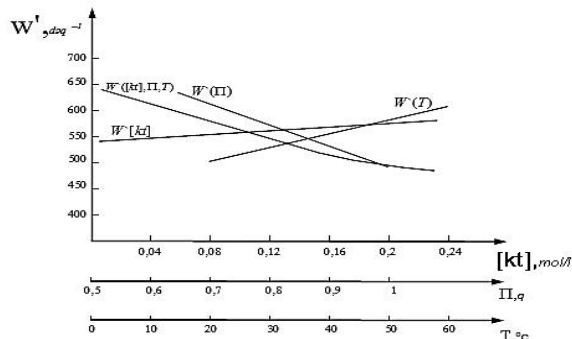
Şək. 1. Destruksiya prosesində PİB-in xarakteristik özlülüynün dəyişməsi sürətinin reaksiya şəraiti parametrlərindən asılılığı.

Əyrilər: $W(\Pi)$ – Π dəyişir, digər parametrlər sabitdir.

($[kt] = 0,1122 \text{ mol/l}$, $T = 39^\circ \text{C}$); $W(kt)$ – (kt) dəyişir, digər parametrlər sabitdir.

($\Pi = 0,7911 \text{ q}$, $T = 39^\circ \text{C}$); $W(T)$ – T dəyişir, digər parametrlər sabitdir. ($\Pi = 0,7911 \text{ q}$, $[kt] = 0,1122 \text{ mol/l}$)

Beləliklə, aşağıdakı nəticələrə gəlirik : η , M , W və W^1 funksiyalarının Π , $[kt]$, T və t parametrlərindən asılılığı müxtəlif dərəcədədir. Məsələn, Π -dən asılılıq η , M , W və W^1 üçün tərs mütənasibdir. Yaxud $[kt]$ -dən asılılıq η və M funksiyaları ilə tərs, W və W^1 funksiyaları üçün isə düz mütənasibdir, T -dən asılılıq η , M , W və W^1 ilə düz mütənasibdir.



Şək. 2. Destruksiya prosesində PİB-in molekulyar kütləsinin dəyişməsi sürətinin reaksiya şəraiti parametrlərindən asılılığı.

Əyriyə: $W'(Pi)$ – Pi dəyişir, digər parametrlər sabitdir.

($[kt] = 0,1122 \text{ mol/l}$, $T = 39^\circ C$); $W'(kt)$ – (kt) dəyişir, digər parametrlər sabitdir.

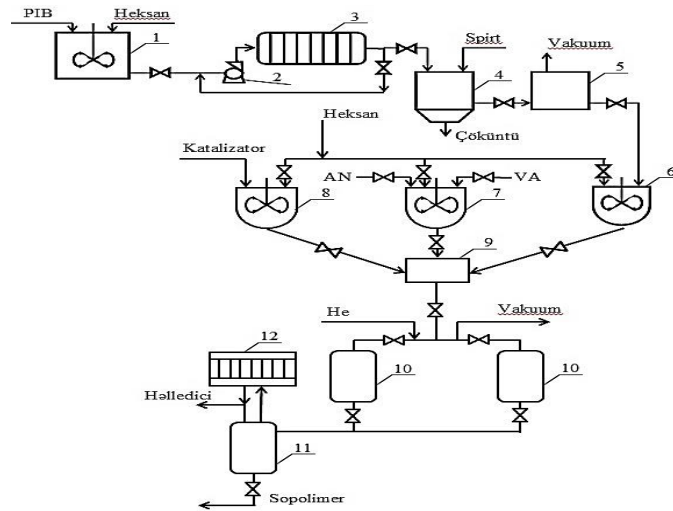
($Pi = 0,7911 \text{ q}$, $T = 39^\circ C$); $W'(T)$ – T dəyişir, qalanlar sabitdir.

($Pi = 0,7911 \text{ q}$, $[kt] = 0,1122 \text{ mol/l}$).

Polimerlərin destruksiyanın və modifikasiyalarının və onların əsasında sopolimerlərin alınmasının prinsipal texnoloji sxemi

Destruksiya və modifikasiya prosesini həyata keçirmək üçün əvvəlcə PİB-nin mexaniki qarışıqlarından təmizlənməsi həyata keçirilir. Bunun üçün tələb edilən miqdarda PİB qarışdırıcıya (1) daxil edilir və heksanın tədricən verilməsi ilə müəyyən özlülükdə məhlul yaranana kimi qarışdırılır. Əmələ gələn məhlul nasosla (2) vərəqli filtrə vurulur. Filtr əvvəlcə dövr etmə rejimində işləyir, yəni filtr alınan məhlul yenidən nasosun girişinə verilərək tələb olunan təmizlik dərəcəsi alınana qədər dövr

etmə rejimi davam etdirilir. Filtrdən sonra məhlul çökdürücüyə (4) verilir. Sonra quruducuya (5) daxil olur və qurutma vakkum şəraitində həyata keçirilir. Təmiz PİB məhlulunun hazırlanması üçün qarışdırıcıya (6) daxil olur və heksandan istifadə edərək tələb edilən qatılıqda məhlul hazırlanır. Hazırlanmış məhlul tənzimləyiciyə (9) verilir. Buradan reaktora (10) verilir. Prosesin fasiləsizliyini təmin etmək üçün reaktorlar cüt götürülmüşdür. Katalizatorun hazırlanması qovşağında (8) katalizatorun heksanda tələb olunan qatılıqda məhlulu hazırlanır və tənzimləyici qurğusu vasitəsi ilə tənzimlənərək reaktora (10) verilir. Reaktorda destruksiya prosesi gedir. Destruksiya prosesindən sonra AN və VA monomerlərinin hazırlanması qovşağında (7) hazırlanan AN monomeri tənzimləyici qurğusu vasitəsi ilə tənzimlənərək reaktora (10) verilir. Reaktorda modifikasiya prosesi baş verir və alınan məhsul hazır məhsulun tutumuna (11) verilir. Hazır məhsulun tutumu (11) kondensatorla (12) təchiz olunmuşdur və kondensator vasitəsi ilə buxarlar sistemdən çıxarılır. Alınan məhsul işə istifadəyə göndərilir. İkinci əməliyyat VA-la da eyni tərzdə aparılır.



Şək. 3. PİB destruksiyası və modifikasiya prosesinin prinsiplial texnoloji sxemi.

1. PİB-in hazırlanması üçün qarışdırıcı; 2. Nasos; 3. Vərəqli filtr; 4. Çökdürücü; 5. Quruducu aparat; 6. Təmiz PİB məhlulunun hazırlanması üçün qarışdırıcı; 7. AN və VA monomerlərinin hazırlanması qovşağı; 8. Katalizatorun hazırlanması qovşağı; 9. Sərf və kütlə nisbətlərinin tənzimləyici qurğusu; 10. Reaktor; 11. Hazır məhsul tutumu; 12. Kondensator.

Poliizobutilenin katalitik destruksiyası prosesinin riyazi modelləşdirilməsi və optimallaşdırılmasının nəzəri əsası

Son illərdə kibernetikanın inkişafı optimallaşdırmanı bir elmi istiqamət kimi formalaşdırmışdır. Müxtəlif elm və texnika sahələrinə optimallaşdırma geniş tətbiq edilir..

Optimallaşdırıcı təsirlərin seçilməsi vacib məsələdir. Qeyd edək ki, nəzarət edilən giriş parametrlərinin hamısı prosesə təsir edir. Prinsip etibarı ilə onlardan istənilənini optimallaşdırıcı təsir hesab etmək olar. Lakin olduqca fəvqəladə mürəkkəblikdən qurtarmaq üçün adətən o giriş parametrlərini seçirlər ki, onlar kifayət qədər prosesə təsir göstərir və dəyişdirmək nisbətən sadədir.

Polimerin strukturunun optimallaşma parametrləri sırasına əlavə edilməsi onu kimyəvi proseslərdən fərqləndirir. Belə ki, polimerin strukturunun nəzərə alınmasını inkar etmək və polimerləşmə prosesinə aşağı moleküllü maddələrin birləşməsi reaksiyası kimi baxmaq səhv fikirdir. Bu faktorun nəzərə alınmasının çətinliyi ondan ibarətdir ki, MKP-nı (molekulyar-kütlə paylanması) təyin etmək çətinliklər törədir. Bu çətinliklər sırasına həm də şaxələnmə, kompozisiya qeyri bircinsliliyini də daxil etmək olar.

Polimerin xüsusiyyətinin optimumunu təyin etmək üçün strukturun korrelyasiya xassəsini və parametrlərini bilmək zəruridir.

Poliizobutilenin destruksiyası prosesləri mürəkkəb xarakterli olduqları üçün və qeyri – xətti diferensial tənliklərlə təsvir olunduqlarına görə onların sağ tərəfləri üçün fiziki mənası olan ifadələr almaq problematik məsələdir. Odur ki, biz işdə PİB – in destruksiyası proseslərini, sağ tərəfləri ümumi qeyri – xətti və xətti toplananlardan ibarət olan tənliklər sistemi ilə təsvir etməyi təklif etmişik.

PİB – in destruksiyasına və həmçinin də onun xassələrinə katalizator ($AlEtCl_2$), temperatur, reaksiyanın müddəti və s. kimi faktorların təsiri əvvəllər də tədqiq edilmişdir. PİB – in xassələrinin dəyişməsinə əks etdirən əsas göstəricilər nisbi özlülük və molekulyar kütlədir.

İşdə PİB – nin katalitik destruksiyası prosesini təsvir edən riyazi model aşağıdakı kimi işlənib hazırlanmışdır :

$$\frac{d\Pi}{dt} = A_1\Pi + B_1[kt] + C_1T + D_1\eta + E_1\Pi[kt] + F_1\Pi T + K_1\Pi\eta + L_1[kt]T + N_1[kt]\eta + H_1T\eta,$$

$$\frac{d[kt]}{dt} = A_2\Pi + B_2[kt] + C_2T + D_2\eta + E_2\Pi[kt] + F_2\Pi T + K_2\Pi\eta + L_2[kt]T + N_2[kt]\eta + H_2T\eta,$$

$$\frac{dT}{dt} = A_3\Pi + B_3[kt] + C_3T + D_3\eta + E_3\Pi[kt] + F_3\Pi T + K_3\Pi\eta + L_3[kt]T + N_3[kt]\eta + H_3T\eta, \dots (12)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = A_4\Pi + B_4[kt] + C_4T + D_4\eta + E_4\Pi[kt] + F_4\Pi T + K_4\Pi\eta + L_4[kt]T + N_4[kt]\eta + H_4T\eta,$$

$$M = \exp\left(\frac{\ln \eta}{0.56} + 13.2181\right).$$

Burada : Π – poliizobutilenin reaktordakı miqdarı, q;

$[kt]$ -katalizatorun qatılığı, mol/l ; T- reaktordakı temperatur, $^{\circ}\text{C}$;

η – PİB – in nisbi özlülüüyü ; t – reaksiya müddəti, dəq ;

M – PİB – in molekulyar kütləsi ;

$A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i, K_i, L_i, N_i, H_i$, – parametrlər. Onları təyin etmək üçün təcrübi göstəricilərindən və (12) modelindən istifadə etmişik.

Destruksiya prosesi parametrlərinin hesablanması

(12) sisteminin həllini sadələşdirmək üçün birinci addımda tənliklərin sağ tərəflərinin qeyri – xətti hissəsini nəzərə almadan A_i, B_i, C_i, D_i , parametrlərinin ədədi qiymətlərini tapaq.

Bunun üçün (12) sistemi tənliklərini sonsuz fərqlər tənlikləri şəklinə gətirib, təcrübi göstəricilərdən istifadə edərək ədədi həll etməklə həmin parametrləri tapırıq. İstifadə edilən təcrübi göstəricilər cədvəl 2 – də verilmişdir. Bu əməliyyatların aparılması aşağıdakı nəticələrə gətirir :

$$\frac{d\Pi}{dt} \cdot 10^2 = 0.483\Pi - 3.032[kt] + 0.00804T - 0.222\eta$$

$$, \frac{d[kt]}{dt} \cdot 10^2 = 0.259\Pi - 1.643[kt] + 0.00439T - 0.12\eta,$$

$$\frac{dT}{dt} \cdot 10^2 = 48.684\Pi - 301.8[kt] + 0.791T - 22.32\eta, \quad (13)$$

$$\frac{d\eta}{dt} \cdot 10^2 = -0.34\Pi + 1.242[kt] + 0.000015T + 0.0057\eta \cdot$$

Cədvəl 2.

Riyazi modelin parametrlərinin hesablanması üçün istifadə edilmiş təcrübi göstəricilər

Sıra №	t, dəq	Π, q	[kt], mol/l	T, °C	η
1	2.0	0.601	0.009	20.0	1.64
2	41.9	0.628	0.024	22.7	1.57
3	81.7	0.655	0.039	25.3	1.50
4	121.6	0.682	0.053	28.0	1.44
5	161.5	0.710	0.068	30.7	1.38
6	201.3	0.737	0.083	33.3	1.32
7	241.2	0.764	0.097	36.0	1.27
8	281.1	0.791	0.112	38.7	1.22
9	320.9	0.818	0.127	41.3	1.18
10	360.8	0.845	0.142	44.0	1.13
11	400.7	0.872	0.156	46.7	1.10
12	440.5	0.900	0.171	49.3	1.06
13	480.4	0.927	0.186	52.0	1.03
14	520.3	0.954	0.201	54.7	1.00
15	560.1	0.981	0.215	57.3	0.98
16	600.0	1.008	0.230	60.0	0.96

Sabit əmsallı normal diferensial tənliklərdən ibarət olan bu sistemdə naməlum funksiyalar P , [kt], T, η , asılı olmayan dəyişən kəmiyyət isə temperaturdur .

Bir sıra mürəkkəb çevrilmələrdən sonra sistemin həlli aşağıdakı şəkildə alınır

$$\Pi = C_1' + C_2' \exp(0.198 \cdot 10^{-2} t) + (C_3' + C_4') \exp(-0.251 \cdot 10^{-2} t),$$

$$[kt] = 0.392C_1' - 2.245C_2' \exp(0.198 \cdot 10^{-2} t) + 1.242(C_3' + C_4') \exp(-0.251 \cdot 10^{-2} t),$$

$$T = -30.75C_1' + 2078.9C_2' \exp(0.198 \cdot 10^{-2} t) - 765.08(C_3' + C_4') \exp(-0.251 \cdot 10^{-2} t), \quad (14)$$

$$\eta = -4.332C_1' - 110.01C_2' \exp(0.198 \cdot 10^{-2} t) - 42.38(C_3' + C_4') \exp(-0.251 \cdot 10^{-2} t).$$

:

(14)tənli

klər sisteminə C'_1, \dots, C'_4 – inteqrallama sabitləridir və onlar başlanğıc şərtlərin köməyi ilə tapılır. (12) sisteminin axıncı tənliyini də əlavə etməklə (13) sistemi xətti hal üçün PİB – in katalitik destruksiyası prosesinin riyazi modelini təşkil edir.

(12) sisteminin qeyri – xətti hissəsini də nəzərə almaqla daha dəqiq həllə nail oluruq :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Pi}{dt} \cdot 10^2 &= 0.119\Pi - 0.614[kt] - 0.00511T - 0.0695\eta + 1.915\Pi \cdot [kt] + \\
 &+ 0.00617\Pi \cdot T + 0.379\Pi \cdot \eta - 0.0316[kt] \cdot T + 0.647[kt] \cdot \eta - 0.00744T \cdot \eta, \\
 \\
 \frac{d[kt]}{dt} \cdot 10^2 &= 0.432\Pi - 2.635[kt] - 0.0104T - 0.313\eta + 3.884\Pi[kt] + \\
 &+ 0.0146\Pi T + 0.937\Pi\eta - 0.0616[kt] \cdot T + 1.655[kt] \cdot \eta - 0.0187T \cdot \eta, \\
 \\
 \frac{dT}{dt} \cdot 10^2 &= 0.439\Pi + 6.506[kt] + 0.0338T + 2.596\eta - 12.673\Pi \cdot [kt] + \\
 &+ 0.0838\Pi \cdot T - 1.758\Pi \cdot \eta - 0.158[kt] \cdot T - 10.298[kt] \cdot \eta + 0.074T \cdot \eta, \\
 \\
 \frac{d\eta}{dt} \cdot 10^2 &= -0.389\Pi + 1.668[kt] + 0.00515T + 0.0256\eta - 1.933\Pi[kt] - \\
 &- 0.00626\Pi \cdot T - 0.39\Pi \cdot \eta + 0.0323[kt] \cdot T - 1.23[kt] \cdot \eta + 0.0114T \cdot \eta. \\
 \\
 M &= \exp\left(\frac{\ln\eta}{0,56} + 13,2181\right)
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Burada təcrübə ilə hesablamaların xətası minimuma çatmışdır. Beləliklə, hesablamalar apararaq belə nəticəyə gəlirik ki, PİB – in katalitik

destruksiyası prosesinin riyazi modelinin yumşaq dördölçülü (12) sistemi kimi təklif edilməsi özünü doğruldur.

Poliizobutilenin polyar monomerlərlə modifikasiyası prosesinin riyazi modeli və parametrlərinin hesablanması

[AN]-in (və ya [VA]-in və [PİB]-in sopolimerdəki qatılıqları nisbətindən temperaturdan, reaksiya müddətindən, PİB-in, AN-in (VA-ın) və katalizatorun ($AlCl_3$) ilkin məhluldakı qatılıqlarından asılılığı qanunauyğunluqlarını analiz edərək həmin parametrlər arasındakı funksional asılılıq tərtib edilmişdir.

Məqsəd funksiyası qismində AN-in və (VA)-ın sopolimerdəki fraqmentlər payı götürülmüşdür. Məqsəd funksiyasının təyinedici sərbəst amilləri aşağıdakılardır: 1) Z_1 – poliizobutilenin akrilonitrillə (vinilasetatla) modifikasiyası reaksiyasının temperaturu; 2) Z_2 – reaksiya müddəti; 3) Z_3 – akrilonitrillə (vinilasetatla) poliizobutilenin qatılığının nisbəti; 4) Z_4 – katalizatorun miqdarı.

[AN]-in sopolimerin tərkibindəki payının $Z_1 - Z_4$ parametrlərindən asılılığının riyazi ifadəsi aşağıdakı kimi alınmışdır:

$$Y_1 = -0.194 + 0.00158Z_1 + 0.0376Z_2 + 0.0007Z_3 + 0.654Z_4 + 0.0028Z_1Z_2 + 0.0057Z_1Z_4 + 0.0025Z_2Z_3 + 0.0052Z_3Z_4. \quad (16)$$

[AN] sopolimerin tərkibindəki qatılığının maksimum payı baxılan proses üçün optimal hesab edilir. Optimal qiymət $Z_1 - Z_4$ – ün uyğun $60^{\circ}C$, 1.5 saat, 522.8%, 1.8% qiymətlərində $Y^{\max} = 9.222\%$ alınır.

[VA]- in sopolimerin tərkibindəki payının $Z_1 - Z_4$ parametrlərindən asılılığının riyazi ifadəsi aşağıdakı kimi alınmışdır:

$$Y_2 = -1.123 + 0.014Z_1 + 0.913Z_2 + 0.0035Z_3 + 0.967Z_4 - 0.283Z_2Z_4 + 0.0016Z_3Z_4. \quad (17)$$

[VA] fraqmentlərinin sopolimerin tərkibindəki maksimal payı $Y^{\max} = 5.192\%$ alınır. Bu halda $Z_1 - Z_4$ uyğun qiymətləri $65^{\circ}C$; 1.5 saat; 400 və 2.23% olmuşdur. Təcrübə və hesablamalar fərqlinin orta xətası 9.31% təşkil etmişdir.

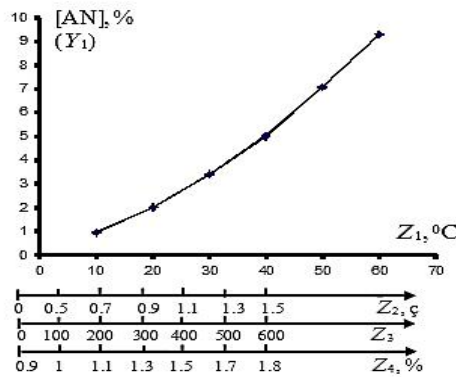
Beləliklə aşağıdakı nəticələrə gəldik:

Poliizobutilenin akrilonitrillə modifikasiyası reaksiyası təcrübələrinin planlaşdırılması tədqiqatları üzrə göstəricilərin nəticələri əsasında akrilonitrilin sopolimerin tərkibdəki fraqmenti payının temperaturdan, zamandan, akrilonitril və poliizobutilenin ilkin məhluldakı miqdarları nisbətindən, katalizatorun miqdarından asılılığı tənliyi alınmış, onun adekvatlılığı yoxlanmış və müəyyən edilmişdir ki, həmin tənlik baxılan prosesi orta hesabla 7.48% xəta ilə təsvir edir

Analoji tədqiqatlar PIB – in vinilasetatla modifikasiyası reaksiyası üçün də aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, prosesi təsvir edən polinom təcrübi göstəricilərə nisbətən orta hesabla 9.31% xəta verir ki, bu da bu tip proses üçün qənaət bəxş hesab edilir.

Reaksiya şəraitinin poliizobutilenin akrilonitrillə modifikasiyasına təsirinin tədqiqi

[PIB]-in akrilonitrillə modifikasiyası reaksiyasında [AN] fraqmentlərinin sopolimerin tərkibində və ilkin məhluldakı miqdarının qarşılıqlı əlaqəsini yaradan və həmçinin də onların temperaturdan, zamandan, katalizatorun miqdarından asılılığını əks etdirən tənlik əldə edilmişdir.



Şəkl.4.Bütün $Z_1 - Z_4$ amillərinin eyni zamanda dəyişməsinin [AN]-in sopolimerin tərkibindəki miqdarına təsiri.

Həmin parametrlərin qarşılıqlı əlaqəsinin qanunauyğunluqlarını əldə etmək üçün təcrübi göstəricilərdən və (16) tənliyindən istifadə edilmişdir.

PİB-in akrilonitrillə modifikasiyası zamanı onun sopolimerin tərkibindəki miqdarını Y_1' -lə işarə edək. Aşkırdır ki, bu halda $Y_2'=100 - Y_1$ alarıq, çünki sopolimerin tərkibi ancaq [PİB] və [AN]-dən ibarətdir.

Bizim üçün ən maraqlı hallardan biri də o idi ki, sopolimerin tərkibinə eyni zamanda bütün amillərin təsirini müşahidə edək. Bu sahədə aparılan tədqiqatların nəticələri (4) şəkildə əks etdirilmişdir. [AN]- in sopolimerdəki miqdarına tək – tək amillərin təsiri halından fərqli olaraq burada əyri yarımparabolik görkəm alır. Absis oxunda bütün dörd $Z_1 - Z_4$ amillərinin dəyişməsi əks etdirilmişdir. Amillər üçün tədqiqatların aparıldığı çərçivədə [AN]- in sopolimerin tərkibindəki miqdarı 0.89%-dən 9.18%-ə qədər artmışdır.

Cədvəl 3.

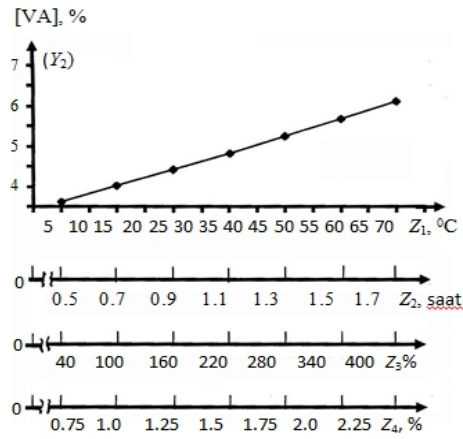
Bütün $Z_1 - Z_4$ amillərinin eyni zamanda dəyişməsinin [AN] və [PİB] – nin sopolimerin tərkibindəki miqdarına təsiri.

$Z_1, ^\circ\text{C}$	Z_2, saat	$Z_3, \%$	$Z_4, \%$	[AN] və [PİB] –in sopolimerdə miqdarı, %(kütlə)	
				[AN] (Y)	[PİB] (Y')
10	0.5	60	0.9	0.892	99.108
20	0.7	150	1.1	1.973	98.027
30	0.9	240	1.3	3.366	96.634
40	1.1	330	1.5	5.062	94.938
50	1.3	420	1.7	7.084	92.916
60	1.5	520	1.8	9.183	90.817

Beləliklə (16) tənliyini akrilonitril fraqmentlərinin sopolimerdəki ixtiyari miqdarını $Z_1 - Z_4$ amillərinin tədqiq edilmiş qiymətləri həddində hesablamaq üçün istifadə etmək olar

Reaksiya şəraitinin poliizobutilenin vinilasetatla modifikasiyasına təsirinin tədqiqi

(17) tənliyindən istifadə edərək poliizobutilenin vinilasetatla modifikasiyası reaksiyası parametrlərinin hesablanması məsələləri həll edilmişdir. Bunun sayəsində VA və PİB – dən ibarət olan sopolimerin tərkibinə təsir edən reaksiya şəraitinin qanunauyğunluqları aşkar edilmişdir.



Şək. 5. Bütün $Z_1 - Z_4$ amillərinin eyni zamanda dəyişməsinin [VA]-ın sopolimerin tərkibindəki miqdarına təsiri.

Cədvəl 4.

Z_2, Z_3, Z_4 amillərinin fiksə edilməsi halında [VA] və [PIB]-nin sopolimerin tərkibindəki miqdarlarının reaksiyanın temperaturundan asılılığı

Variantların №-si	$Z_1, ^\circ\text{C}$	Sopolimerin tərkibi, %(kütl.)					
		$Z_2=0.5$ saat; $Z_3=37.5$;		$Z_2=1.5$ saat; $Z_3=400$;		$Z_2=1$ saat; $Z_3=218.8$;	
		[VA] (Y_2)	[PIB] (Y_2)	[VA] (Y_2)	[PIB] (Y_2)	[VA] (Y_2)	[PIB] (Y_2)
1	5	0.208	99.79	4.353	95.65	2.172	97.83
2	15	0.348	99.65	4.493	95.51	2.312	97.69
3	25	0.488	99.51	4.633	95.37	2.452	97.55
4	35	0.628	99.37	4.773	95.23	2.592	97.41
5	45	0.768	99.23	4.913	95.09	2.732	97.27
6	55	0.908	99.09	5.053	94.95	2.872	97.13
7	65	1.048	98.95	5.193	94.81	3.012	96.99

Bütün amillərin eyni zamanda dəyişməsinin [VA] – ın sopolimerin tərkibindəki miqdarına təsiri nümayiş etdirilmişdir. Absis oxu üzərində prosesə təsir edən bütün 4 amil – $Z_1 - Z_4$ -ün dəyişməsi əks etdirilmişdir. [VA] – ın miqdarı 0.21%-dən 5.19%-ə qədər artmışdır. Burada da hər bir amilin ayrılıqda təsiri zaman olduğu kimi, [VA] – ın sopolimerdəki

miqdarının temperaturdan, reaksiya müddətindən, $[VA]/[PİB]$ ilkin məhluldakı nisbətindən və katalizatorun miqdarından asılılığı xətti şəkildə alınır.

Poliizobutilenin akrilonitril və vinilasetatla modifikasiyası reaksiyasının kinetik parametrlərinin hesablanması

Kinetik parametrlərin hesablanması üçün reaksiyalar 20, 40, 60°C temperaturlarda aparılmışdır. Kinetik parametrlərin ilkin fiksə edilmiş zamanı reaksiyanın başlanmasından 5 dəqiqə sonra qeydə alınması müəyyən-ləşdirilmişdir. Reaksiya gedişinin tarazlıq müddəti 90 dəqiqə təşkil etmişdir .

Üç temperatur üçün alınmış \bar{k} -nin göstəricilərindən istifadə edərək və Arrenius tənliyi $\bar{k} = A \exp[-E/(RT)]$ əsasında aktivlik enerjisi E və eksponensial önü vurğu A-nı təyin edək. Aşkardır ki, $\ln \bar{k} = \ln A - \frac{1}{RT} \cdot E$. Reaksiyanın bizim baxdığımız şəraitinə uyğun olaraq

Arrenius tənliyi parametrlərinin ölçüləri belə olur: \bar{k} , saat⁻¹; A, saat¹, E, C/mol; R, C·mol⁻¹·K⁻¹; T, K.

\bar{k} -nin qiymətlərini və universal qaz sabiti R= 8.3143 C·mol⁻¹·K⁻¹ qiymətini Arrenius tənliyində yerinə qoysaq ən kiçik kvadratlar üsulu ilə hesablamalar apararaq (5) cədvəlindəki göstəriciləri alırıq.

Cədvəl 5.

Aktivlik enerjisi və eksponensial önü vurğuların hesablanması nəticələri

T, K	\bar{k} , saat ⁻¹	$\ln \bar{k}$	R, C mol ⁻¹ K ⁻¹	$\frac{1}{RT}$, C ⁻¹ ·mol ⁻¹	A, saat ⁻¹	E, C/mol
AlCl₃ = 1.8 %						
293	0.7699	-0.2615	8.3143	4.105·10 ⁻⁴	2.63	3000
313	0.8322	-0.1837	8.3143	3.843·10 ⁻⁴	2.63	3000
333	0.89	-0.1165	8.3143	3.612·10 ⁻⁴	2.63	3000
AlCl₃ = 0.92 %						
293	0.2976	-1.212	8.3143	4.105·10 ⁻⁴	1.3935	3760
313	0.3288	-1.112	8.3143	3.843·10 ⁻⁴	1.3935	3760
333	0.3581	-1.027	8.3143	3.612·10 ⁻⁴	1.3935	3760

5 cədvəldən görüldüyü kimi, aktivlik enerjisi böyük qiymət almır. Bu isə onu göstərir ki, PİB-in akrilonitrillə modifikasiyası reaksiyası 20-60°C temperatur intervalında və katalitik proses şəraitində yüngül keçir.

Beləliklə, dissertasiya işinin 4.4 bölməsindəki tədqiqatlar əsasında bu nəticəyə gəlirik ki, PİB-nin akrilonitril və vinilasetatla modifikasiyası reaksiyasının kinetik parametrlərinin qiymətləri prosesin gedişinə uyğundur. Aktivlik enerjisinin qiymətləri – $E = 3000 \text{ C/mol}$ ($\text{AlCl}_3 = 1.8\%$ (kütl.)) və $E = 3760 \text{ C/mol}$ ($\text{AlCl}_3 = 0.92\%$ (kütl.)) qənaətbəxşdir

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq poliizobutilenin Fridel – Krafts katalizatorlarının təsiri ilə destruksiyası, polyar monomerlər olan akrilonitril və vinilasetatla modifikasiyası proseslərinin kinetik tədqiqatları aparılmışdır.
2. İşdə aparılan tədqiqatlar nəticəsində yeni fiziki-kimyəvi xassəli polimerlərin sintezinin proqnozlaşdırılmasını, təcrübələr vasitəsi ilə alınması mümkün olmayan təcrübələrin hesablanma yolu ilə alınmasını təmin edən tənlilər sistemi işlənilib hazırlanmışdır.
3. Tədqiq edilən proseslərin kinetik və riyazi modelləri işlənilib hazırlanmış, təcrübə və hesablama yolu ilə alınan göstəricilərin adekvatlığı sübuta yetirilmişdir.
4. Poliizobutilenin destruksiyası prosesinin məqsədli funksiyalarının zamana görə dəyişmə sürətlərini (W və W') hesablamaq üçün alqoritm işlənilib hazırlanmışdır.
5. Poliizobutilenin katalitik destruksiyası reaksiyasının sürət sabiti, aktivlik enerjisi və tərtibi təyin edilmişdir.
6. Poliizobutilenin polyar monomerlər olan akrilonitril və vinilasetat ilə modifikasiyası reaksiyaları planlaşdırılmış, reaksiyaların şəraitini əks etdirən parametrlərin modifikasiyaya təsiri dərəcəsi müəyyən edilmişdir.
7. Poliizobutilenin Lyuis turşularından istifadə etməklə destruksiyası və modifikasiyası təcrübədən alınan nəticələri bizim apardığımız nəzəri tədqiqatların nəticələri ilə tam adekvatdır. Bu peroksidlə modifikasiyadan onunla fərqlənir ki, bunlar yumşaq şəraitdə, aşağı temperaturda aparılır.

DISSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMI ƏSƏRLƏRDƏ NƏŞR OLUNMUŞDUR.

1. Ибрагимов Ч.Ш., Новрузова Ф.А., Гаджихмедзаде Х.Ш., Халафов Ф.Р. Планирование и анализ данных эксперимента реакции модификации полиизобутилена // Азерб. хим. журн, № 1, 2004, с. 71-76.

2. Ибрагимов Ч.Ш., Новрузова Ф.А., Гаджихмедзаде Х.Ш., Халафов Ф.Р. Исследование влияния условий реакции на модификацию полиизобутилена акрилонитрилом // Азерб. хим.журн, № 3, 2004, с. 93-96.
3. Ибрагимов Ч.Ш., Новрузова Ф.А., Гаджихмедзаде Х.Ш., Халафов Ф.Р. Расчеты параметров реакции модификации полиизобутилена винилацетатом // Азерб. хим.журн, № 3, 2004, с. 143-146
4. Ибрагимов Ч.Ш., Новрузова Ф.А., Гаджихмедзаде Х.Ш., Халафов Ф.Р. Расчеты кинетических параметров реакции модификации полиизобутилена акрилонитрилом // Азерб. хим.журн, 2004, №4, с 81 – 84.
5. Ибрагимов Ч.Ш., Новрузова Ф.А., Гаджихмедзаде Х.Ш., Халафов Ф.Р. Расчеты кинетических параметров реакции модификации полиизобутилена винилацетатом // Азерб. хим.журн, № 3, 2005, с 66-69.
6. Ибрагимов Ч.Ш., Новрузова Ф.А., Гаджихмедзаде Х.Ш., Халафов Ф. Р. Кинетика реакции модификации полиизобутилена акрилонитрилом и винилацетатом // Журнал прикладной химии. Санкт-Петербург, 2006, Т.79, Вып.8, с. 1393-1394
7. İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş, Xalafov F.R. Poliizobutilenin müxtəlif şəraitdə aparılmış katalitik destruksiyası prosesi parametrlərinin əlaqələndirilməsinə dair //Azərb. neft. təsər.jurnalı, 2006, №1, səh. 38-40.
8. İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş, Xalafov F.R. Poliizobutilenin müxtəlif şəraitdə aparılmış katalitik destruksiyası prosesinin kinetik modelinin işlənilib hazırlanması və parametrlərinin hesablanması //Azərb.kim.jurnalı, 2006, №1, səh. 89-91
9. İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş, Xalafov F.R. Poliizobutilenin müxtəlif katalitik destruksiyası prosesinin qeyri –xətti yumşaq dörd ölçülü modeli //Azərb.kim.jurnalı, 2007, №2, səh. 93-95
10. Hacıəhməd zadə X.Ş. Poliizobutilenin katalitik destruksiyası və modifikasiyasının kinetik modeli // Azərb. neft. təsər.jurnalı, 2010, №1, səh. 201-204
11. İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Lyuis turşularının təsiri ilə poliizobutilenin katalitik destruksiyası və polyar monomerlərlə modifikasiyası proseslərinin riyazi və kinetik modelləri /Akademik M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans materialları // Bakı, 2008, səh. 126-127

12. İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Fridel-Krafts katalizatorlarının təsiri ilə həlledicidə poliizobutilenin destruksiyası və onun polyar monomerlərlə qarşılıqlı təsir proseslərinin kinetik modeli // Azərb. neft. təsər.jurnalı, 2010, №8, səh. 55-57
13. Kəlbəliyev Q.İ., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Poliizobutilenin katalitik destruksiyasında özlülüyün müxtəlif parametrlərdən asılılığı // Azərb. neft. təsər.jurnalı, 2012, №1, səh. 64-66
14. Kəlbəliyev Q.İ., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Poliizobutilenin vinilasetatla modifikasiyasına reaksiya şəraitinin təsiri //Azərb. neft. təsər.jurnalı 2013. №4, səh. 35-38 .
15. Kəlbəliyev Q.İ., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Poliizobutilenin metilmetaakrilatla modifikasiyası reaksiyalarının tədqiqi //Azərb. neft. təsər.jurnalı, 2014, №1, səh. 33-36
16. Келбалиев Г.И., Новрузова Ф.А., Гаджихмедзаде Х.Ш. Кинетические параметры реакции модификации полиизобутилена метилметакрилатом //Энциклопедия инженера-химика , 2014, №9, с. 31-34
17. Kəlbəliyev Q.İ., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Poliizobutilenin metilmetaakrilatla və metilakrilatla modifikasiyası reaksiyalarının təcrübi göstəricilərinin təhlili // Azərb. neft. təsər.jurnalı, 2014, №10, səh. 54-58
18. Kəlbəliyev Q.İ., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Radikal sistemlərin iştirakı ilə poliolfenlərin modifikasiyası //Azərb.kim.jurnalı, 2015, №3, səh.112-115
19. Kəlbəliyev Q.İ., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Alüminium hallogenid həyəcanlandırıcıların iştirakı ilə calaq sopolimerləşmə reaksiyaların tədqiqi. Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III Respublika konfransının materialları // Sumqayıt-2015, səh. 59-60
20. Kəlbəliyev Q.İ., Novruzova F.A., Hacıəhməd zadə X.Ş. Bağirova E.T. Lyuis turşularının təsiri ilə poliizobutilenin destruksiyası reaksiyasının kinetik tədqiqi /Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90-illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı // Bakı-2015, səh. 79

X.Ш.Гаджихмедзаде

**Исследование, математическое моделирование и расчеты
параметров процессов каталитической деструкции и
модификации полиизобутилена**

РЕЗЮМЕ

Исследование реакций деструкции полимеров представляет большой научный и практический интерес. Помимо важной информации об энергии химических связей в полимерах, а следовательно, об их химической и физической стойкости, реакции деструкции часто сопутствуют реакциям полимеризации и их необходимо учитывать при описании полимеризационных процессов. Следует отметить, что эти реакции малоизучены, чем сами реакции полимеризации. Среди этих реакций особое место занимают реакции каталитической деструкции полиолефинов под действием кислот Льюиса. В силу высокой реакционной способности кислот Льюиса, реакции их взаимодействия с полимерами открывают большие возможности в направлении регулирования не только их молекулярной массой но и молекулярного массового распределения, а также их свойств путем модификации, что способствует расширению синтетических возможностей полимерной химии в целом.

Разработана математическая модель процесса каталитического деструкции полиизобутилена в присутствии кислоты Льюиса и доказана её адекватность. Установлено, что деструкция полиизобутилена в присутствии катионного катализатора протекает не по ионному, а по радикально-цепному механизму.

На основе экспериментального материала рассчитаны кинетические параметры математической модели. Полученные результаты кинетических исследований представляют практический интерес и могут быть использованы при промышленной реализации .

Kh. Sh.Hajiakhmadzada

Investigation of mathematical modeling and calculations of parameters of the catalytic destruction processes and modifications of polyisobutylene.

SUMMARY

The study of reactions of polymers destruction is of great scientific and practical interest. In addition to important information on the energy of chemical bonds in polymers and, consequently, their chemical and physical resistance, destruction reactions often accompany polymerization reactions and they should be taken into account at the description of polymerization processes. It should be noted that these reactions are poorly studied than the polymerization reactions themselves. Among these reactions, a special place is occupied by the reactions of catalytic destruction of polyolefins under the action of Lewis acids. Due to the high reactivity of Lewis acids, the reactions of their interaction with polymers open the great possibilities in the direction of regulation not only by their molecular weight but also by their molecular mass distribution and their properties by the method of modification, which contributes the expansion of the synthetic capabilities of polymer chemistry as a whole.

A mathematical model of the process of catalytic destruction of polyisobutylene in the presence of Lewis acid has been developed and its adequacy was proved. It was found that the destruction of polyisobutylene in the presence of a cationic catalyst proceeds not by ionic but by radical chain mechanism.

Based on the experimental material, the kinetic parameters of the mathematical model have been calculated. The obtained results of kinetic studies are of practical interest and can be used in industrial implementation.