

**ALLİLASETAT-MALEİN ANHİDRİDİ-STİROL ÜÇLÜ BİRGƏ  
POLİMERİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI****E.O.ƏKBƏROV****Bakı Dövlət Universiteti****ekberov@hotmail.com**

*Məqalədə allilasetat-malein anhidridi-stirol üçlü birgə polimerinin sintezi şəraitinin, tərkibi və quruluşunun öyrənilməsinə, eləcə də, polimerləşən sistemdə əmələ gələn molekulyar donor-akseptor komplekslərin modifikasiya olunmuş nisbi reaksiya qabiliyyətlərinin təyininə aid nəticələr verilir. Müəyyən edilmişdir ki, alınan üçlü birgə polimerin çıxımı və xarakteristik özlülüyü daha çox allilasetatın monomer qarışıqındakı mol miqdarından asılıdır. Allilasetatın mol miqdarı artırıldıqca həm çıxım, həm də xarakteristik özlülük kəskin azalır. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, ilkin qarışıqda monomerlərin mol nisbatından asılı olmayaraq tərkibində 50 mol.% malein anhidridi olan birgə polimer alınır. Alınan nəticələr allilasetata görə zəncirin ötürülmə reaksiyasının mövcudluğu və malein anhidridinin allilasetat və stirolla molekulyar komplekslər əmələ gətirməsi baxımından təhlil olunur.*

Bundan əvvəl çap olunmuş işlərimizdə [1-3] molekulunda allil qrupu olan bəzi monomerlərin (allilasetat,  $\alpha$ -olefinlər) malein anhidridi (MA) ilə binar radikal birgə polimerləşməsinə aid nəticələr verilmiş və göstərilmişdi ki, bu reaksiya zamanı allil qruplu monomerə görə zəncirin «degradasiya» ötürülməsi aradan qalxmır və bunun nəticəsi olaraq molekul kütləsi çox da böyük olmayan ( $[\eta] = 0,18-0,20$  dl/q) birgə polimer əmələ gəlir. Bir sıra allil efirlərinin (allilfenil efiri, allilpropionat, allilsikloheksil efiri) və  $\alpha$ -olefinlərin MA ilə radikal birgə polimerləşməsində üçüncü monomer kimi stirolun (St) daxil edilməsi ilə daha yüksək molekul kütləli ( $[\eta] = 0,6-0,7$  dl/q) birgə polimerin alındığı müəyyən edilmişdir [4-6]. Bu məqalədə allilasetatın (AA) MA və St ilə radikal üçlü birgə polimerləşməsi şəraitinin, alınan birgə polimerin tərkibi və quruluşunun öyrənilməsinə, eləcə də reaksiya zamanı əmələ gələn molekulyar komplekslərin nisbi reaksiya qabiliyyətlərinin təyininə aid nəticələr təhlil olunur.

**Təcrübi hissə**

Təcrübələr üçün istifadə olunan AA və St təkrar distillə (qaynama temperaturu uyğun olaraq 101,5-102°, 144-145°C), MA isə benzoldan kristallaşdırılmaqla təmizlənmişlər. İnisiyator kimi etanoldan kristallaşdırılaraq təmizlənmiş azobisizobutironitrildən (AİBN), həlledici olaraq sirkə anhidridindən istifadə olunmuşdur. Texniki etanol və ya propanolla çökdürülmüş üçlü birgə polimer heptanla yuyularaq vakuum qurudu-

cu şkafta qurudulmuşdur. Birgə polimerlərin tərkibi MA miqdarına [8] və element analizinin nəticələrinə görə hesablanmış, nisbi reaksiya qabiliyyətləri Kelen-Tüdeş və Fayneman-Ross üsulları [7,10] ilə təyin edilmişdir.

### Nəticələrin təhlili

Allilasetatın MA və St ilə radikal üçlü birgə polimerləşməsində alınan polimerin çıxımına və xarakteristik özlülüyünə monomerlərin mol nisbəti və cəm qatılıqları, AİBN-in qatılığı, temperatur və reaksiya müddətinin təsirinə aid təcrübi nəticələr 1-ci cədvəldə verilmişdir. Cədvəldə verilənlərdən görünür ki, monomerlərdən hər hansı birinin mol miqdarının ekvimolyar nisbətdən artıq götürülməsi alınan nəticələrə fərqli şəkildə təsir göstərir. Belə ki, MA-nın mol miqdarı artırıldıqca birgə polimerin həm çıxımı, həm də xarakteristik özlülüü artır və bu artım MA miqdarının ikiqat artırılmasında daha böyükdür: [MA]:[St]:[AA]=1:1:1 halında çıxım 61,2%,  $[\eta]=0,65$  dl/q alınarsa, monomerlərin 2:1:1 nisbətində çıxım 84,3%,  $[\eta]=0,71$ dl/q təşkil edir. MA mol miqdarının üçqat artıq götürülməsində bu artım o qədər də çox deyildir. Birgə polimerin

### Cədvəl 1

Allilasetat –malein anhidridi-stirol birgə polimerinin çıxımı ( $\alpha$ ) və xarakteristik özlülüyünə müxtəlif amillərin təsiri

Birgə polimerləşmənin aparılma şəraiti					Çıxım, %	$[\eta]$ , dl/q
[MA]:[St]:[AA]	[AİBN], mol·l <sup>-1</sup>	$\Sigma M$ , mol·l <sup>-1</sup>	Temp., °C	Müddət, dəq.		
1:1:1	0,0062	4,0	80	25	61,2	0,65
2:1:1	0,0062	4,0	80	25	84,3	0,71
3:1:1	0,0062	4,0	80	25	86,5	0,73
1:2:1	0,0062	4,0	80	25	63,5	0,66
1:3:1	0,0062	4,0	80	25	68,5	0,71
1:1:2	0,0062	4,0	80	25	31,6	0,45
1:1:3	0,0062	4,0	80	25	22,1	0,36
1:1:4	0,0062	4,0	80	25	17,3	0,22
2:1:1	0,0031	4,0	80	25	57,6	0,80
2:1:1	0,0093	4,0	80	25	89,5	0,61
2:1:1	0,0124	4,0	80	25	92,1	0,53
2:1:1	0,0062	2,0	80	25	63,2	0,65
2:1:1	0,0062	3,0	80	25	75,6	0,69
2:1:1	0,0062	5,0	80	25	86,5	0,73
2:1:1	0,0062	4,0	60	25	44,5	0,75
2:1:1	0,0062	4,0	70	25	74,2	0,73
2:1:1	0,0062	4,0	90	25	89,3	0,65
2:1:1	0,0062	4,0	80	10	51,3	0,67
2:1:1	0,0062	4,0	80	20	76,7	0,70
2:1:1	0,0062	4,0	80	30	85,5	0,71

çıxımının və xarakteristik özlülüyün [MA]:[St]:[AA] =2:1:1 nisbətində daha yüksək olmasını, sistemdə yaranan MA...St və MA...AA molekulyar komplekslərinin qatılığının bu nisbətdə maksimum olması ilə izah etmək olar [1,4,5]. Stirolun ekvimolyar nisbətdən artıq götürülməsi birgə po-

limerin çıxımında və molekul kütləsində nəzərə çarpacaq dəyişikliyə səbəb olmur (daha aktiv monomer olan St-un əmələ gəlməsi mümkün olan homopolimeri reaksiya məhsulunun isti toluolla işlənməsi ilə birgə polimerdən ayrılır). MA və St-dan fərqli olaraq AA-ın ekvimolyar nisbətindən artıq götürülməsi həm çıxımın, həm də xarakteristik özlülüyün kəskin azalmasına səbəb olur.  $[MA]:[St]:[AA]=1:1:4$  nisbətində alınan birgə polimerin çıxımı  $2:1:1$  nisbətində olduğundan 5 dəfə, xarakteristik özlülüyü isə 3 dəfədən çox aşağı alınır. Buna səbəb AA-ın mol miqdarının artması ilə allil monomerinə görə zəncirin ötürülmə reaksiyası («deqrada-siya» ötürülməsi) sürətinin kəskin artmasıdır.

AİBN-in qatılığının  $0,0031-0,0124 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  həddində dəyişdirilməsində alınan nəticələrin müqayisəsi göstərir ki, MA-St-AA üçlü sisteminin polimerləşməsi inisiator iştirakilə radikal polimerləşmənin məlum qanunauyğunluğuna tabedir: inisiatorun qatılığının artırılması reaksiya sürətini (çixımı) artırır, alınan polimerin orta polimerləşmə dərəcəsini (xarakteristik özlülüyünü) aşağı salır. Məsələn,  $[AİBN]=0,0031 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  qiymətində çıxım  $57,6\%$ ,  $[\eta]=0,80 \text{ dl/q}$  olduğu halda,  $[AİBN]=0,0124 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  qiymətində isə çıxım  $92,1\%$ ,  $[\eta]=0,53 \text{ dl/q}$ -dır. Üçlü birgə polimerləşmənin nəticələrinə temperaturun təsiri də radikal polimerləşmənin ümumi qanunauyğunluğundan kənara çıxmır: temperaturun yüksəldilməsi birgə polimerin çıxımını artırdığı halda, onun molekul kütləsinin azalmasına səbəb olur.

Monomerlərin cəm qatılığının və reaksiya müddətinin artırılmasında həm çıxımın, həm də xarakteristik özlülüyün artması müşahidə olunur. Lakin bu artım, cəm qatılığın və reaksiya müddətinin yalnız aşağı hədlərində (cəm qatılıq  $2,0-4,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , müddət  $10-25 \text{ dəq}$ ) nəzərə çarpacaq dərəcədədir.

Beləliklə, MA-St-AA polimerləşən sistemində alınan birgə polimerin nisbətən yüksək çıxımını ( $84,3\%$ ) və xarakteristik özlülüyünü ( $[\eta]=0,71 \text{ dl/q}$ ) təmin edən aşağıdakı işçi şərait müəyyən edilmişdir:  $[MA]:[St]:[AA]=2:1:1$ ,  $[AİBN]=0,0062 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , monomerlərin cəm qatılığı  $4,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , temperatur  $80^\circ\text{C}$ , reaksiya müddəti  $25-30 \text{ dəq}$ .

Sintez olunmuş MA-St-AA üçlü birgə polimerinin tərkibi element analizinə və MA zvenolarının miqdarına (MA miqdarı karboksil qruplarının analizinə görə hesablanmışdır) görə təyin edilmiş, birgə polimer zəncirində olan ayrı-ayrı qruplar PMR- və  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrləri vasitəsilə identifikasiya olunmuşdur. Birgə polimerin tərkibi əsasən ilkin qarışıqda monomerlərin mol miqdarları ilə müəyyən olunduğuna görə monomer qarışığının müxtəlif tərkiblərində alınmış birgə polimerlər analiz edilmiş və alınan nəticələr 2-ci cədvəldə verilmişdir. Cədvəldə verilənlərdən görünür ki, monomer qarışığı tərkibindən asılı olmayaraq tərkibində təqribən  $50 \text{ mol}\%$  MA olan birgə polimer əmələ gəlir. AA və St-un birgə polimerdəki miqdarları onların monomer qarışığındakı miqdarından asılı olaraq dəyişir, ancaq bütün hallarda birgə polimerdə St-un miqdarı AA-ın miqdarından çoxdur. Sintez olunmuş birgə polimerlərdə monomer qarışığı tərkibindən asılı olmayaraq MA mol miqdarının  $50\%$  ətrafında olması və St-un mol miqdarının AA-ın mol miqdarından çox olması tədqiq olunan sistemdə MA...St və MA...AA tipli donor-akseptor komplekslərinin əmələ gəlməsi və onların uzanma reaksiyasındakı üstün rolu ilə izah

oluna bilər. Uzanma reaksiyasında iştirak edən hər iki kompleksdə MA olduğundan aydındır ki, əmələ gələn makromolekul zəncirində MA zvenolarının sayı bütün zvenoların yarısını təşkil edəcəkdir. Birgə polimerdə St-un mol miqdarının AA-ın mol miqdarından çox olması isə polimerləşən sistemdə MA...St kompleksi qatılığının MA...AA kompleksi qatılığından daha çox olması ilə əlaqədar ola bilər, çünki MA...St və MA...AA komplekslərinin tarazlıq əmələgəlmə sabitləri uyğun olaraq 0,38 və 0,125 mol·l<sup>-1</sup>-dir [9,10].

**Cədvəl 2**

MA (M<sub>1</sub>), St (M<sub>2</sub>) və AA (M<sub>3</sub>) monomerlərinin müxtəlif mol nisbətlərində alınmış birgə polimerlərin tərkibinə aid nəticələr

[M <sub>1</sub> ]:[M <sub>2</sub> ]:[M <sub>3</sub> ]	% COOH	Element tərkibi, kütlə %			Birgə polimerin tərkibi, mol.%		
		C	H	O	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>3</sub>
1:1:1	21,9	65,22	5,05	29,73	48,9	31,3	19,8
2:1:1	22,6	64,04	4,98	30,48	50,3	28,2	21,5
1:2:1	21,8	65,95	5,07	28,98	48,6	33,4	18,0
1:1:2	22,2	63,82	5,03	31,15	49,5	27,3	23,2

Tədqiq olunan üçlü birgə polimerləşməyə sistemdə yaranan iki müxtəlif tərkibli molekulyar kompleksin binar birgə polimerləşməsi kimi baxmaq olar və bunu nəzərə alaraq biz Kelen-Tüdeş və Fəyneman-Ross üsulları ilə bu komplekslərin modifikasiya olunmuş birgə polimerləşmə sabitlərini təyin etmişik. Polimerləşən sistemdə yaranan komplekslərin əmələgəlmə sabitləri nəzərə alınmaqla Kelen-Tüdeş tənliyi

$$\eta = \{r_1(k_1/k_{II}) + r_2(k_{II}/k_1)/\alpha\} \zeta - r_2(k_{II}/k_1)/\alpha,$$

Fəyneman-Ross tənliyi isə

$$\frac{F(f-1)}{f} = r_1(k_1/k_{II}) \frac{F^2}{f} - r_2(k_{II}/k_1)$$

şəklindədir.

Bu tənliklərdə  $r_1(k_1/k_{II})$  və  $r_2(k_{II}/k_1)$  uyğun olaraq M<sub>1</sub>...M<sub>2</sub> və M<sub>1</sub>...M<sub>3</sub> komplekslərinin modifikasiya olunmuş birgə polimerləşmə sabitləri,  $k_1$  və  $k_{II}$ -isə bu komplekslərin tarazlıq əmələgəlmə sabitləri,

$F = \frac{[M_1 + M_2]}{[M_1 + M_3]}$  kompleksləşən monomerlərin ilkin qarışıqdakı mol qatılıqlarının cəmləri nisbəti,  $f = \frac{[m_1 - m_2]}{[m_1 - m_3]}$  komplekslərin birgə polimer tərkibindəki mol miqdarlarının nisbətidir. Kompleksləşən monomerlərin ilkin qarışıqdakı mol miqdarları (M<sub>1</sub>+M<sub>2</sub> və M<sub>1</sub>+M<sub>3</sub>) M<sub>1</sub> monomerinin qatılığının yarısı ilə M<sub>2</sub> və M<sub>3</sub> monomerlərinin qatılıqlarını toplamaqla tapılır. Komplekslərin birgə polimerdəki qatılıqları (m<sub>1</sub>-m<sub>2</sub>, m<sub>1</sub>-m<sub>3</sub>) isə M<sub>1</sub> monomerinin birgə polimerdəki miqdarının (m<sub>1</sub>) yarısı ilə M<sub>2</sub> və M<sub>3</sub> monomerlərinin birgə polimerdəki miqdarlarının (m<sub>2</sub> və m<sub>3</sub>) cəmi ilə müəyyən olunur.  $\eta$ ,  $\zeta$  və  $\alpha$  - Kelen-Tüdeş tənliyinin parametrləri olub, aşağıdakı ifadələrlə müəyyən olunurlar:

$$\eta = \frac{F(f-1)}{F^2 + \alpha f}; \quad \zeta = \frac{F^2}{F^2 + \alpha f}; \quad \alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f}\right)_{\max} \cdot \left(\frac{F^2}{f}\right)_{\min}}$$

max və min – kəmiyyətlərin təcrübi nəticələrdən alınan ekstremal qiymətləridir.

Kelen-Tüdeş tənliyində  $\eta$ -in  $\zeta$ -dən, Fayneman-Ross tənliyində isə  $\frac{F(f-1)}{f}$ -in  $\frac{F^2}{f}$ -dən asılılıq qrafikləri qurulmaqla komplekslərin modifikasiya olunmuş birgə polimerləşmə sabitləri təyin olunur.

Birgə polimerləşmə sabitlərini təyin etmək üçün  $[M_1]=50$  mol %,  $M_2$  və  $M_3$  monomerlərinin fərqli qatılıqlarında, nisbətən aşağı çevrilmə dərəcələrində (10-15%) alınmış təcrübi nəticələrdən istifadə edilmişdir. Monomer qarışığında  $M_1$ -in 50 mol% qatılığının seçilməsi onunla əlaqədardır ki, bu, polimerləşən sistemdə maksimum kompleks əmələgəlməni təmin edir. 3-cü cədvəldə təcrübi nəticələr və onların əsasında Kelen-Tüdeş və Fayneman-Ross tənlikləri parametrlərinin hesablanmış qiymətləri verilmişdir. Bu nəticələrə görə  $\eta$ - $\zeta$  və  $\frac{F(f-1)}{f} - \frac{F^2}{f}$  asılılıqlarının qrafikləri qurulmuşdur (şəkil 1).

Alınmış düz xətlərin bucaq əmsalı və ordinat oxundan ayırdığı parçaya görə  $r_1(k_I/k_{II})$  (MA...St kompleksi) və  $r_2(k_{II}/k_I)$  (MA...AA kompleksi) üçün aşağıdakı qiymətlər hesablanmışdır:

**Cədvəl 3**

$M_1$ ..... $M_2$  (MA...St) və  $M_1$ - $M_3$  (MA...AA) komplekslərinin modifikasiya olunmuş birgə polimerləşmə sabitlərinin təyininə aid nəticələr

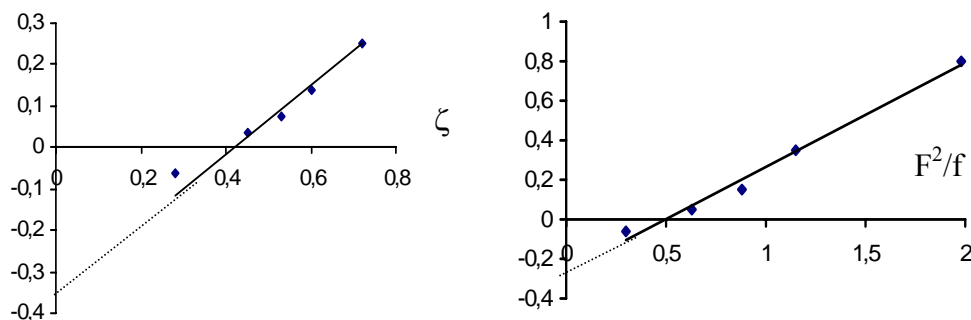
Monomer qatılığı, tərkibi, mol. %			Birgə polimer tərkibi, mol %			Kelen-Tüdeş tənliyinin parametrləri			Fayneman-Ross tənliyinin parametrləri	
$M_1$	$M_2$	$M_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$\alpha$	$\zeta$	$\eta$	$\frac{F(f-1)}{f}$	$\frac{F^2}{f}$
50	25	25	50,3	28,2	21,5	0,77	0,53	0,075	0,15	0,88
50	20	30	50,3	26,4	23,3		0,45	0,034	0,05	0,63
50	30	20	48,1	32,4	19,5		0,60	0,14	0,35	1,15
50	40	10	52,1	37,6	10,3		0,72	0,25	0,8	1,98
50	10	40	45,1	26,5	28,3		0,28	-0,06	-0,06	0,30

$$r_1(k_I/k_{II}) = 0,55; \quad r_2(k_{II}/k_I) = 0,25 \text{ (Kelen-Tüdeş üsulu)}$$

$$r_1(k_I/k_{II}) = 0,52; \quad r_2(k_{II}/k_I) = 0,27 \text{ (Fayneman -Ross üsulu).}$$

$\eta$

$F(f-1)/f$



**Şəkil 1.** MA-St-AA polimerləşən sistemi üçün Kelen-Tüdeş (a) və Fayneman-Ross (b) tənliklərinin parametrləri asılılığının qrafikləri.

Göründüyü kimi, komplekslərin nisbi aktivliklərinin iki müxtəlif üsulla təyin olunmuş qiymətləri praktiki olaraq eynidir və MA...St molekulyar kompleksinin aktivliyi MA...AA kompleksinin aktivliyindən böyükdür. Monomerlərin müxtəlif mol nisbətində alınmış birgə polimerlərdə St-un mol miqdarının AA-ın mol miqdarından çox olması səbəblərindən biri də, görünür MA...St kompleksi aktivliyinin daha böyük olmasıdır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Əkbərov E.O. Kimya Problemləri Jurnalı, 2006, №2, s. 245-250
2. Акперов О.Г., Ализаде С.Дж., Акперов Э.О. Вестник БГУ, сер. естеств.наук, 2001, №4, с. 34-38.
3. Əkbərov O.H., Əlizadə S.C., Əkbərov E.O. BDU Xəbərləri, təbiət elmləri ser., 2002, №4, s.28.
4. Əkbərov E.O. Kimya Problemləri Jurnalı, 2006, №1, s. 69-77.
5. Акперов О.Г., Кулиева Н.М., Акперов Е.О. Известия вузов. «Химия и химическая технология», 2004, т.47, №1, с. 106-109.
6. Verdiyeva R.E., Əkbərov O.H., Əkbərov E.O. BDU Xəbərləri, təbiət elmləri ser., 2004, №4, s. 14-20.
7. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений., М.: Высшая школа, 1984, 224с.
8. Əkbərov O.H., Əkbərov E.O. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasından praktikum, Bakı, 2002, 232s.
9. Акперов Э.О. Вестник БГУ, сер.естеств.наук, 2002, №3, с.24-31.
10. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку, Элм, 1984, 160с.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА АЛЛИЛАЦЕТАТ-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД-СТИРОЛ**

**Э.О.АКПЕРОВ**

### **РЕЗЮМЕ**

В статье излагаются результаты по синтезу и изучению состава и структуры тройного сополимера аллилацетат-малеиновый ангидрид-стирол, а также по определению модифицированных констант сополимеризации молекулярных донорно-акцепторных комплексов, образующихся в полимеризующейся системе. Установлено, что выход и характеристическая вязкость сополимера в значительной степени зависит от мольного содержания аллильного мономера в исходной смеси: с увеличением мольного содержания аллилацетата резко уменьшается и выход, и характеристическая вязкость. Также установлено, что независимо от мольного соотношения мономеров образуется сополимер с 50.мол.%-ным содержанием малеинового ангидрида. Полученные результаты обсуждаются в контексте наличия реакции передачи цепи через аллильный мономер и возможности образования донор-акцепторных комплексов в полимеризующейся системе.

## **SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF TRIPLE COPOLYMER ALLYLACETATE- MALEIC ANHYDRIDE- STYRENE**

**E.O.AKPEROV**

### **SUMMARY**

It has been reported the results of investigation according to synthesis and study the structure and composition of triple copolymer allyl acetate-maleic anhydride-styrene and modified constants of copolymerization molecular donor-acceptor complexes also were determined. It was established that yield and intrinsic viscosity of copolymer to a significant extent depends on mole content of allyl-monomer in initial mixture: with increase of mole content of allylacetate the yield and intrinsic viscosity reduced at once. It has also been established that independent on mole correlation of monomers obtained copolymer with 50 %-(mol) of maleic anhydride. The received results are discussed in a context of presence of transfer reaction via allyl-monomer and possibility of formation donor-acceptor complexes in system during polymerization.