

Təbiət elmləri

UOT 665.7.038

L.K.Kazımzadə

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası
akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu
lkazimzade@mail.ru

C₆, C₈, C₁₀ - KARBON TURŞULARININ ALLİL EFİRLƏRİ – BUTİLMETAKRİLAT BİRGƏ POLİMERLƏRİNİN TERMİKİ XASSƏLƏRİ

Açar sözlər: özlülük aşqarları, kapron turşuları, kapron turşularının allil efirləri, butilmetakrilat, termiki xassələr, aktivasiya enerjisi

Təqdim olunan iş ali karbon (C₆, C₈, C₁₀ və s.) turşularının mürəkkəb allil efirlərinin (allilkarbonatların) butilmetakrilatla alınmış birgə polimerlərinin sürtkü yağlarına özlülük aşqarı kimi tədqiqi zamanı termiki xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunur. Birgə polimerlərin termiki sabilliyinin təyininə aid aparılmış tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirərək belə qərara gəlmək olar ki, allilkarbonatları butilmetakrilatla birgə polimerləşdirməklə polialkilmetakrilatlara nisbətən yüksək termiki sabilliyə malik özlülük aşqarları almaq mümkündür. Yəni birgə polimerləşmə kimyəvi modifikasiya metodu kimi, destruktiv təsirlərə qarşı yüksək davamlılığa malik özlülük aşqarlarının sintezi istiqamətində tədqiqatlar aparmağın düzgünlüyünü təsdiq edir.

Л.К.Казымзаде

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ C₆, C₈, C₁₀ - КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – БУТИЛМЕТКРИЛАТА

Ключевые слова: вязкостные присадки, капроновые кислоты, аллиловые эфиры карбоновых кислот, бутилметакрилат, термические свойства, энергия активации

Представленная работа посвящена исследованию термических свойств сополимеров сложных аллиловых эфиров (аллилкарбонатов) высших карбоновых кислот (C₆, C₈, C₁₀ и др.) с бутилметакрилатом, синтезированных в качестве присадок к смазочным маслам. Обобщая результаты исследований по определению термостойкости сополимеров, можно сделать вывод, что путем сополимеризации аллилкарбонатов с бутилметакрилатом можно получить вязкостные присадки, обладающими высокой термостойкостью по сравнению с полиалкилметакрилатами. То есть, сополимеризация как метод химической

модификации подтверждает правильность исследований в области синтеза вязкостных присадок с высокой устойчивостью к деструктивным воздействиям.

L.K.Kazıymzadə

THERMAL PROPERTIES OF COPOLYMERS ALLYL ESTERS C₆, C₈, C₁₀-CARBOXY ACIDS–BUTYL METHACRYLATE

Keywords: *viscosity additives, caproic acids, allyl esters of carboxylic acids, butyl methacrylate, thermal properties, activation energy*

The present work is devoted to the study of the thermal properties of copolymers of allyl esters (allyl carbonates) of higher carboxylic acids (C₆, C₈, C₁₀, etc.) with butyl methacrylate, synthesized as additives to lubricating oils. Summarizing the results of studies on the determination of the thermal stability of copolymers, it can be concluded that by copolymerization of allyl carbonates with butyl methacrylate, it is possible to obtain viscous additives with high thermal stability compared to polyalkyl methacrylates. That is, copolymerization as a method of chemical modification confirms the correctness of research in the field of synthesis of viscous additives with high resistance to destructive influences.

Giriş

Özlülük aşqarları kimi tətbiq tapan polimer birləşmələrin mühüm istismar göstəriciləri onların termiki təsirlərə qarşı davamlılığı hesab edilir. Əgər özlülük aşqarları yüksək termiki stabilliyə malik olmasalar, onlarla qatılaşdırılmış yağların özlülüüyü istismar zamanı destruksiya nəticəsində normadan aşağı düşə bilər ki, bu da yolverilməzdir, belə ki, bu zaman mühərrik detallarının kəskin yeyilməsi baş verir və maşın tez sıradan çıxarılır [1-3].

Terimiki destruksiya oksigen mühitində getdiyindən, polimerin tərkibində oksigenli birləşmələr olur. Həmin birləşmələr parçalanaraq sərbəst radikal əmələ gətirə bilərlər və əmələ gəlmiş sərbəst radikallar polimerin sonrakı destruksiyasını sərtləndirmiş olur.

Beləliklə, termiki destruksiya mürəkkəb prosesdir və onun oksidləşmə məhsulları avtokatalitik sürətləndirərək zəncirvari radikal mexanizm üzrə polimerin termiki destruksiyasının getməsinə səbəb olurlar.

Aparığımız tədqiqatların müsbət nəticələri ali karbon (C₆, C₈, C₁₀ və s.) turşularının mürəkkəb allil efirlərinin (KTAE) – allilkarbonatların butilmetakrilatla (BMAK) birgə polimerlərinin alınması və sürtkü yağlarına özlülük aşqarı kimi tədqiqi maraqlı, perspektivli, həm elmi, həm də praktiki əhəmiyyəti olan tədqiqat işi olduğunu deməyə əsas verir [4-7].

Təqdim olunan iş də yuxarıda adları çəkilən birgə polimerlərin termiki xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunur.

Polimerlərin termiki destruksiyasını qiymətləndirməyin müxtəlif üsulları var. Özlülük aşqarları yağ məhlullarında işlədiklərindən, onların destruksiyasını məhlulda aparmaq daha düzgün olardı. Bunun üçün xüsusi metodika işlənib hazırlanıb və bu metodikanın mahiyyəti də ondan ibarətdir ki, özlülük aşqarlarının, xüsusi seçilmiş yağda – turbin «L» yağında 5%-li məhlulları 12 saat müddətində 200°C temperaturda qızdırılır [8]. Müəyyən zaman fasilələrindən sonra nümunələr götürülərək, onların 100°C-də kinematik özlülükləri təyin edilir və ilkin özlülüklə müqayisə edilərək, özlülüyn azalması (ÖA) müəyyən edilir və polimer birləşmənin termiki sabilliyi haqqında fikir yürüdüür.

Hesablamalar aşağıdakı formul üzrə aparılır:

$$\text{ÖA} = \frac{V_b - V_s}{V_b} \cdot 100\%$$

burada V_b - qatılaşıdırılmış yağın 100°C-də başlanğıc özlülüyn, mm²/s,
 V_s - sınaqdan sonrakı özlülük, mm²/s.

Nəticələrin müzakirəsi

Molekul kütləsi 10000 birgə polimerlərin turbin «L» yağında termiki destruksiyasının nəticələri həmin molekul kütləyə malik sənaye istehsalı olan polialkilmetakrilat “B-2” özlülük aşqarı ilə müqayisəli şəkildə cədvəl 1-də verilir.

Cədvəl 1

Birgə polimerlərin turbin «L» yağında termiki destruksiyası

Birgə polimer	Yağın başlanğıc özlülüyn, mm ² /s	Termiki təsirdən qatılaşıdırılmış yağın zamandan (saat) asılı olaraq, özlülüyn azalması, %			
		1	4	8	12
C ₆ –KTAE-BMAK	15,57	3,1	3,3	4,1	4,7
C ₈ –KTAE-BMAK	15,69	3,3	3,6	4,3	4,8
C ₁₀ –KTAE-BMAK	15,77	3,5	3,7	4,4	4,9
Polialkilmetakrilat “B-2”	15,52	-	-	-	9,1

Cədvəldən göründüyü kimi, birgə polimerlərin polialkilmetakrilat qarşısında, termiki təsirlərə qarşı daha yüksək sabilliyə malik olması birmənalı şəkildə təsdiq edilmiş olur. Deməli, birgə polimerləşmə kimyəvi modifikasiya üsulu olub, birgə polimerləşməyə daxil olacaq monomer cütünü düzgün seçməklə lazımi istismar xassələrinə malik özlülük aşqarları sintez etmək mümkündür.

KTAE–BMAK birgə polimerlərinin termiki stabilliyi derivatoqrafik üsulla da öyrənilmişdir. Polimer birləşmələrin termiki stabilliyi məhlulla yanaşı kütlədə də təyin edilir – yəni polimer nümunəsinə birbaşa termiki təsir etməklə, kütlə itkisinin qiymətinə əsasən termiki sabillik haqqında fikir yürüdüldür. Belə analiz – yəni termoqravimetrik tədqiqat derivatoqrafda aparılır. Konkret olaraq bizim tədqiqatlarımız OD-102T markalı derivatoqrafda (F.Paulik, İ.Paulik, L.Erderi sistemi) aparılmışdır. Etalon olaraq Al_2O_3 –dən istifadə edilmişdir. Qızdırılma sürəti $5^{\circ}C/dəq$ təşkil edir.

Bu iki tədqiqat metodunun müqayisəsi destruksiyanın mexanizmi haqqında fikir yürütməyə imkan verir.

KTAE–BMAK birgə polimerinin derivatoqrafik üsulla tədqiqinin termoanalitik ayrılmasını (DTA – differensial-termiki analiz, TQ – termoqravimetrik, DTQ – differensial termoqravimetrik) təhlil etdikdə məlum olur ki, 10 və 15% butilmetakrilat manqaları olan birgə polimerlərin tərkibində uçucu məhsullar vardır, çünki birgə polimer nümunələrinin aşağı temperatur diapazonunda $100 - 120^{\circ}C$ -də başlayan termodestruksiyanın birinci mərhələsində 10% butilmetakrilat manqaları olan birgə polimerlər müvafiq olaraq, 17, 18 və 19%, 15% olan isə 14, 15 və 16% kütlə itkisinə məruz qalır (Cədvəl 2). Nümunələrin termodestruksiya zamanı özlərini belə aparması onların tərkibində birgə polimerləşmə reaksiyasına daxil olmamış ilkin monomerlərin olması, həm də ehtimal ki, alınmış məhsullarda onların aşağı temperaturda destruksiyasına səbəb olan “zəif” rabitələrin mövcudluğu ilə izah edilir.

Cədvəl 2

KTAE–BMAK birgə polimerlərinin termodestruksiyanın nəticələri

Nümunə	Termodestruksiyanın I mərhələsi		Termodestruksiyanın II mərhələsi	
	temperatur hədləri, $^{\circ}C$	kütlə itkisi, %	temperatur hədləri, $^{\circ}C$	kütlə itkisi, %
C_6 –KTAE+10% BMAK	100-230	1-17	230-500	17-100
C_6 –KTAE+15% BMAK	120-250	1-14	250-510	14-100
C_6 –KTAE+20% BMAK	180-250	1-4	250-520	4-100
C_8 –KTAE+10% BMAK	100-230	1-18	230-500	18-100
C_8 –KTAE+15% BMAK	120-250	1-15	250-510	15-100
C_8 –KTAE+20% BMAK	180-250	1-5	250-520	5-100
C_{10} –KTAE+10% BMAK	100-230	1-19	230-500	19-100
C_{10} –KTAE+15% BMAK	120-250	1-16	250-510	16-100
C_{10} –KTAE+20% BMAK	180-250	1-5	250-520	5-100

Məlumdur ki, polialkilmetakrilatlar depolimerləşmə mexanizmi üzrə destruksiyaya uğrayırlar, yəni temperaturun təsirindən monomer manqaları polimer zəncirin sonundan qopub ayrılırlar. Derivatoqrafik analiz üsulunda nümunələrin termiki stabilliyi kütlə itkisinin faizinə görə müəyyən edilir, yəni, gözlənilməli kimi, destruksiya sürətlə getməli idi. Əslində isə bu müşahidə edilmir. Bu onunla izah olunur ki,, polialkilmetakrilatların tərkibinə allil efiri manqalarını daxil etməklə destruksiyanın mexanizmində dəyişiklik yaranır. Təsadüf qanununa görə destruksiya zamanı makromolekullarda C-C rabitəsi təsadüfi yerlərdən sınır və bu hadisə kütlə itkisinə səbəb olmur, ona görə də sintez edilmiş nümunələrin termiki stabilliyi artır. Daha obyektiv şəkildə, birgə polimer nümunələrinin termiki parçalanması cədvəl 2-də göstərilən temperatur hədləri ilə termodestruksiyanın ikinci mərhələsində xarakterizə edilir. Bu cədvəldən görünür ki, tədqiq edilən birgə polimer nümunələrinin termiki stabilliyi 230°C temperaturunu keçir. Daha yüksək temperaturlarda termiki sabillik, tərkibində 15 və 20% butilmetakrilat olan birgə polimerlərində müşahidə olunur.

Termiki analizin nəticələri göstərir ki, allilkarbonatların butilmetakrilatla birgə polimerləşməsi prosesi butilmetakrilatın miqdarı 20% olduqda tamamilə başa çatır. Ona görə də bu nümunələrdə yuxarıda qeyd edilən hallar praktiki olaraq müşahidə edilmir. Belə ki, allilkarbonat +20% BMAK birgə polimerləri uyğun olaraq 165, 167 və 166°C-də, allilkarbonat +15% BMAK birgə polimerləri isə uyğun olaraq 155, 160 və 159°C-də 5% (T_{5%}) kütlə itkisinə məruz qalır (Cədvəl 3).

Cədvəl 3

Allilkarbonat-butilmetakrilat birgə polimerlərinin termooksidləşdirici stabilliyi

Nümunə	Göstərilən kütlə itkisinə uyğun gələn temperatur, °C				
	5%	10%	20%	50%	100%
C ₆ -KTAE+10% BMAK	120	143	250	320	500
C ₆ -KTAE+15% BMAK	155	195	290	335	510
C ₆ -KTAE+20% BMAK	165	280	290	335	520
C ₈ -KTAE+10% BMAK	125	145	255	319	505
C ₈ -KTAE+15% BMAK	160	195	290	335	510
C ₈ -KTAE+20% BMAK	167	281	291	338	518
C ₁₀ -KTAE+10% BMAK	127	144	255	319	500
C ₁₀ -KTAE+15% BMAK	159	196	289	333	508
C ₁₀ -KTAE+20% BMAK	166	281	290	335	518
Polialkilmetakrilat	-	263	284	310	-

Beləliklə, birgə polimerlərin termiki stabilliyinin təyininə aid aparılmış tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirərək belə qərara gəlmək olar ki, allilkarbonatları butilmetakrilatla birgə polimerləşdirməklə polialkilmetakrilatlara

nisbətən yüksək termiki stabilliyə malik özlülük aşqarı almaq mümkündür, yəni birgə polimerləşmə kimyəvi modifikasiya metodu kimi, destruktiv təsirlərə qarşı yüksək davamlılığa malik özlülük aşqarlarının sintezi istiqamətində tədqiqatlar aparmağın düzgünlüyünü təsdiq edir.

Allilkarbonatlar əsasında sintez etdiyimiz, təxminən eyni molekul kütləsinə malik olan birgə polimerləri, məlum özlülük aşqarları ilə müqayisə etməklə, onların termiki davamlılığı tədqiq edilmişdir (Cədvəl 4).

Cədvəl 4

Sintez edilmiş və məlum özlülük aşqarlarının termiki destruksiyası

Qatılaşıdırıcı	T, 10%, °C	Aktivləşmə enerjisi, kC/mol	Qatılaşıdırılmış yağın özlülük düşküsi, %
C ₆ -KTAE–BMAK birgə polimeri	290	185	4,0
C ₈ -KTAE–BMAK birgə polimeri	285	190	5,5
C ₁₀ -KTAE–BMAK birgə polimeri	280	195	6,0
ViskopleksV-2-670	278	180	12,0
Polialkilmetakrilat "B-2"	263	166	13,8

Cədvəldən görünür ki, sintez olunmuş birgə polimerlər termiki davamlılığına görə məlum özlülük aşqarları ilə müqayisədə üstünlüyə malikdirlər. Bu bir tərəfdən birgə polimerin tərkibində qısa yan zəncirli alkilmetakrilat manqalarının olması ilə, digər tərəfdən isə birgə polimerin bircinsli olması ilə əlaqədardır.

Nəticələr

Beləliklə, tərkibində 20 kütlə %-dən az olmamaqla butilmetakrilat manqaları olan birgə polimerlər qatılaşıdırıcı özlülük aşqarları kimi müasir tələblərə daha çox cavab verirlər. Belə birgə polimerlərin molekul kütləsi 8000-10000 hədlərində olur. Lazımi nəticə almaq üçün aşqar sərfi 3-5% təşkil edir.

Sürtkü kompozisiyası hazırlamaq üçün istifadə ediləcəyi təxmin edilən özlülük aşqarının molekul kütləsinin qiyməti, yağda qatılığı və monomer tərkibi hazırlanacaq kompozisiyaya qarşı irəli sürülən konkret tələbdən asılı olaraq müəyyən edilir.

ƏDƏBİYYAT

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 312 с.

2. *Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Алигулиев Р.М.* Полимерные присадки и масла, Баку: Элм, 2000. 175 с.
3. *Ахмедов А.И., Гамидова Д.Ш., Мехтиева С.Т.* Синтез сополимеров аллилкапроната со стиролом и исследование их в качестве вязкостных присадок // Журнал прикладной химии, 2013, т.86. Вып.6, с.998-1000.
4. *Ахмедов А.И.* Состояние исследований по синтезу вязкостных присадок в республике. // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2002, № 4, с. 37-39.
5. *Ахмедов А.И., Аскерова Х.А., Исаков Э.У., Гамидова Д.Ш.* Синтез вязкостных присадок к смазочным маслам сополимеризацией бутилметакрилата с аллилнафтенатами. // Нефтепереработка. и нефтехимия, 2009. № 5, с. 31-33.
6. *Əhmədov Ə.İ., Həmidova C.Ş., İsaqov E.U., Adıgözəlova F.C.* Özlülük aşqarları kimi allilnaftənatların stirolla birləşən polimerlərinin sintezi. // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2009, № 2, səh. 119-121.
7. *Fərzəliyev V.M., Əhmədov Ə.İ., Həsənova E.İ.* Mürəkkəb efir yağlarına özlülük aşqarları kimi butilmetakrilat–o-allilfenol birləşən polimerlərinin sintezi. // AMEA-nın məruzələri, 2009, № 6, səh. 79-83.
8. *Панок К.К., Семенидо Е.Г.* Моторные и реактивные масла и жидкости. Л.: Химия, 1964. 704 с.

Redaksiyaya daxil olub 08.03.2022