

UOT 665.7.038.64

İNİFERTERLƏRİN İŞTİRAKINDA RAFT-POLİMERLƏŞMƏ ÜSULU İLƏ POLİALKİLAKRİLATLARIN ALINMASI VƏ ÖZLÜLÜK AŞQARI KİMİ TƏDQIQI

F.A.Nəsirov, R.F.Fərzəliyev, S.R.Rəfiyeva, A.M.Tağiyeva, M.X.Məmmədov,
A.M.Aslanbəyli, V.İ.Baxşiyeva, N.F.Canibəyov

AMEA-nın akad. Y.G.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025, Bakı, Xocalı pr.30; e-mail:j.nazil@yahoo.com

Məqalədə S-alkilariltiofosfatlar əsasında yeni iniferterlərin iştirakı ilə butil- və 2-etilheksilakrilatların RAFT-(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) üsulu ilə polimerləşməsi və alınan polimerlərin özlülük aşqarları kimi tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Açar sözlər: butil- və 2-etilheksilakrilatlar, RAFT- polimerləşmə, iniferterlər, özlülük aşqarları, sintetik yağlar, hidravlik mayelər

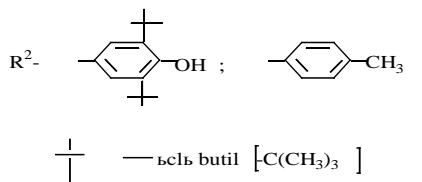
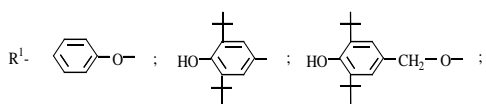
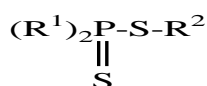
Mineral və sintetik yağlara özlülük aşqarları kimi istifadə olunan polimer aşqarları ion polimerləşmə üsulu ilə alınır. Alınmış polimerlərin tərkibində müxtəlif molekül kütləsinə malik polimerlər olur ki, bu da geniş molekül kütlə paylanmasına (MKP) gətirir. Bu tip polimerlərin aşqar kimi istifadəsi onların qarşısında qoyulan tələblərə tam cavab vermir.

Son zamanlar yeni RAFT polimerləşmə üsulu ilə özlülük aşqarlarının tələbatlarına tam cavab verən dar MKP malik polimer aşqarları sintez edilmişdir [1-5]. Polimer

zəncirinin uzunluğunu tənzim etmək üçün prosesdə iniferterlərdən (zəncir ötürücü agentlər ZÖA) istifadə olunur. Iniferterlər kimi ditiokarbamatlardan, üçlümetil törəmələrindən, tərkibində azot və başqa heteroatomlar saxlayan birləşmələrdən istifadə olunur [6-8].

Iniferterlərin çeşidini artırmaq məqsədi ilə S-dialkilariltiofosfatlar və fosfonatlar əsasında yeni, daha yüksək aktivliyə malik iniferterlər sintez edilmişdir.

Sintez edilmiş birləşmələrin ümumi quruluşu:



iniferterlərin sintezi [9] ədəbiyyatda verilmişdir. Onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Sintez edilmiş iniferterlərin iştirakı ilə butil- və 2-etilheksilakrilatların polimerləşmə prosesi aparılmışdır. Polimerləşmə müxtəlif inisiatorların (BO, DAK, hiperiz və s.)

iştirakı ilə müxtəlif həlledicilərdə (benzol, toluol, o- və p-ksilol) və ya kütlədə aparılmışdır.

RAFT-polimerləşmənin şəraiti: $[M]_0=4.0 \text{ mol/l}$, $[i]_0=1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[in-RAFT]_0=1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $T=80^\circ\text{C}$; $\tau=360 \text{ dəq}$. Alınmış nəticələr cədvəl 2 verilmişdir.

Cədvəl 1. Sintez olunmuş zəncirötürücü agentlərin (ZÖA – RAFT-agentlər) analitik və fiziki kimyəvi göstəriciləri

№	Kimyəvi formulu	Adı	Çıxım, % kütlə	T _{er} , °C	Molekul çəkisi	P və S miqdarı, %				Qısa işarəsi
						P		S		
						Tap.	Hes.	Tap.	Hes.	
1		S-O,O-difenil- 4'-metilfenil- tiofosfat	84.72	132- 134	355	8.32	8.45	17.81	18.03	RAFT-1
2		S-di-3,5-üçlü- butilfenil-4'- metilfeniltio- fosfonat	88.91	148- 150	575	5.21	5.40	10.77	11.13	RAFT-2
3		S-O,O-di-3,5- üçlü-butil- 3',5'-di-üçlü- butil-4'- hidroksi- feniltiofosfat	95.87	136- 138	748	4.32	4.14	7.82	8.16	RAFT-3

Cədvəl 2. RAFT-agentlərin iştirakı ilə butilakrilatların (BA) və etilheksilakrilatların (EHA) homopolimerləşmə nəticələri.
Polimerləşmə şəraiti: $[M]_0=4,0 \text{ mol/l}$; $[I]_0=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[RAFT]_0=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $T=80^\circ\text{C}$; $\tau=360 \text{ dəq}$.

Nö	Monomer	İnisiyator	RAFT	Həlləddici	Çıxım, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	BA	DAK	RAFT-1	Toluol	98	90	41	1,38
2		PB	RAFT-2	Benzol	95	57	62	1,45
3		Hiperiz	RAFT-3	o-Ksilol	93	77	54	1,42
4	EHA	PB	RAFT-1	Toluol	93	81	63	1,28
5		Hiperiz	RAFT-2	Benzol	92	88	68	1,12
6*	BA	DAK	-	-	96	175	49	3,58
7*	EHA	DAK	-	-	95	295	70	4,22

İnisiyator: DAK – dinitril-azo-bis-izoyag turşusu
Hiperiz – izopropilbenzol hidroperoksid
PB - benzolperoksid

Qeyd: Polimerləşmə şəraiti - *) $\tau = 20 \text{ dəq}$; **) $\tau = 16 \text{ saat}$

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi bütün RAFT-agentlər çox effektiv zəncir ötürücü agentlərdir (ZÖA) və nəticədə 83-98% kütlə çıxımla molekul çəkili (M_n) 30000-72000 və MKP – 1.12-1.65 olan poliakrilatlar alınır.

Iniferterin molekul kütləsi artdıqca daha dar MKP 1.18-1.5 olan polimerlər alınır.

Iniferterin iştirakı olmadan radikal polimerləşmə apardıqda MKP – 3.58-4.22 olan poliakrilatlar alınır.

Iniferterin istifadəsi zamanı MKP-nin göstəricisinin az olması, polimerləşmənin “canlı” mexanizmlə getdiyini sübut edir.

Polibutilakrilatların (PBA) və poli-2-etilheksilakrilatların (PEHA) bəzi

nümunələrin özlülük indekslərinə və termomexaniki xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, dar molekul kütləli PBA və PEHA-nın 5% kütlə əlavə edilməsi dioktilsebasinatın (DOS- aviasiya və avtomobil yağları və sürtgü materiallarının yüksək keyfiyyətli sintetik və ya yarım sintetik əsası) və polialfaolefinin (PAO- yüksək keyfiyyətli hidravlik mayelərin və transmissiya yağlarının optimal baza komponenti) yağlarını və hidravlik maye AMQ-10-nun (aviasiya texnikasında, yerüstü və dəniz nəqliyyatında geniş istifadə edilən hidravlik maye) özlülük indeksini əhəmiyyətli dərəcədə artırır (cədvəl 3).

Cədvəl 3. PBA və PEHA-nın müxtəlif sintetik baza yağlarında və hidravlik mayədə özlülük-temperatur xassələri

№	Aşqarın növü (5 %, kütlə)	Kinematik özlülük, sSt			Öİ
		40°C	50°C	100°C	
		DOS			187
1	PBA	41.03	30.11	9.84	237
2	PEHA	41.36	30.07	10.12	244
		PAO-4			160
3	PBA	26.90	19.42	6.43	205
4	PEHA	29.01	20.81	6.78	205
		AMQ-10			148
5	PBA	4.48	-	1.88	221
6	PEHA	4.69	-	2.02	228

Belə ki, DOS yağında özlülük indeksi (Öİ) 187-dən 244-də, (PEHA) və (PBA) 237-yə, PAO-4 yağında hər iki aşqar 160-dan 205-ə; AMQ-10-da 148-dən 221-ə, (PBA) və (PEHA) 228-ə qədər artır.

PBA və PEHA-ın bəzi nümunələrinin DOS yağının parçalanmaya qarşı davamlılıqlarına təsiri öyrənilmişdir (cədvəl 4).

Cədvəldən göründüyü kimi,

tənzimlənən radikal polimerləşmə üsulu ilə alınmış PBA və PEHA DOS yağının parçalanmaya qarşı davamlılığını əhəmiyyətli dərəcədə artırır.

Beləki, RAFT üsulu ilə alınan PBA və PEHA əlavəsi ilə DOS-un destruksiya dərəcəsi müvafiq olaraq 17÷20% (№1 və 2), adi radikal polimerləşməsi üsulu ilə alınan PBA və PEHA-nın əlavəsilə 65÷71% (№3,4) olur.

Cədvəl 4. Poliakrilatlarla qatışdırılmış (5%, kütlə) yağların mexaniki destruksiyaya davamlılığı

№	Aşqarın növü	Destruksiya dərəcəsi, D, %
DOS		
1	PBA	17
2	PEHA	20
3	PBA*	65
4	PEHA*	71
5	Vinipol VB-2	28
6	Viscoplex 7-610	43
7	PMA V-1 (PMA B-1)	41
8	PMA V-2 (PMA B-2)	60

Qeyd: * nümunələr RAFT-agentlər iştirakı olmadan əldə olunmuşdur.

Hər iki aşqar iştirakında DOS yağının mexaniki parçalanmaya qarşı davamlılığı hətta sənayedə istifadə olunan Vinipol VB-2, Viscoplex-7-610, PMA V-1 və V-2 aşqarlarından yüksəkdir: 17÷20% (PBA, PEHA) və 28-60% (sənaye aşqarları).

Beləliklə, RAFT-polimerləşmədən alınan dar molekul kütləli polialkilakrilatlar sənaye yağlarının özlülükləri ilə yanaşı onların mexaniki davamlılıqları da kəskin sürətdə artmasını təmin edir.

NƏTİCƏ

1. RAFT üsulu ilə polibutil- və poli-2-etilheksilakrilatların sintezi üçün yeni tip iniferterlər (polimer zəncirinin artmasını tənzimləyən) sintez edilmişdir.
2. RAFT-polimerləşməsi üsulu ilə sintez edilmiş iniferterlərin iştirakı ilə ($T=80^{\circ}\text{C}$, vaxt-360dəq.) çıxımı 92-95% kütlə, molekul kütləsi 20-60 min, MKP-1.12-1.50 olan polibutil- və poli-2-etil-heksilakrilatlar sintez edilmişdir.
3. Sintez edilmiş polialkilakrilatlar sintetik DOS, POA-4 yağlarında və AMQ-10 hidravlik mayesində özlülük aşqarı kimi tətbiq edilmişdir və müəyyən edilmişdir ki,

5%-kütlə aşqarlar əlavə edildikdə onların özlülük indeksi əhəmiyyətli dərəcədə artır (yağ və mayelərdən, polialkilakrilatdan asılı olaraq 205-244).

4. Polialkilakrilatların istifadəsi DOS-un mexaniki parçalanmaya qarşı davamlılığında artmasına gətirir (parçalanma dərəcəsi 71÷65-dən 17÷20%-ə enir).

4. Bu göstəriciyə görə yeni sintez edilmiş polimer aşqarları geniş istifadə olunan Vinipol VB-2, Viscoplex 7-610, PMA-1 və PMA-2 aşqarlarından 10-40% daha effektivdirlər.

REFERENCES

1. Rudnik L.R. Lubricant additives. CRC Press, Wilmington, 2003, p.329.
2. Braun J., Omeis J. Additives. In: Lubricants and lubrication/Eds. Mang T., Dresel W., New York, Wiley-VCH, 2007, p.85.
3. Jukic A., Kraguljac K., Jerbic I.S., Vidovic E., Barisic A. Viscosity and rheological properties of mineral lubricating oils containing dispersive polymethacrylate additives. *Goriva i maziva*. 2010, vol.49, no.3, pp.229-249.
4. Mohammed F.M., Muwafaq M.A. Effect of temperature on lubricating oil and poly(methyl methacrylate) additive. *Diyala Journal of*

- Engineering Sciences*, 2012, v. 05, no.1, pp.205-220.
5. Nasirov F.A., Rafiyeva S.R., Aslanbeyli A.M., Mamedov M.Kh., Tagiyeva A.M., Farzaliyev R.F., Janibayov N.F. New iniferters for producing polyalkylacrylates with regulated molar mass. *Kimya Problemleri – Chemical problems*. 2016, no.2, pp.131-138. (In Azerbaijan).
 6. Pillar R., Ginic-Markovic, Clarke S., Matisons J. Effect of alkyl chain unsaturation on methyl ester thermo-oxidative decomposition and residue formation. *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 2009, 86, p.363-373.
 7. Ghosh P., Das M., Das T. Synthesis, characterization and viscosity studies of acrylate based homo and copolymers. *Res.J.Chem.Enviro.*, 2010, 14(4), pp.26-31.
 8. Ghosh P., Karmakar G., Das M., Das T. Synthesis and characterization of homo polymer of acrylate of mixed alcohols (decyl, dodecyl and myristyl alcohol) – A potential pour point depressant for lubricating oils. *Petr.Sci. and Technology*, 2013, 31, p.1513-1521.
 9. Farzaliyev R.F., Nasirov F.A., Mammadov M.Kh., Tagiyeva A.M., Janibekov N.F. Synthesis of iniferteres for obtaining of polyalkylakrylates with narrow molecular-mass distribution. *Bulletin of the Georgian Academy of Sciences*. 2015, vol.41, no.1-2, pp. 33-40.

**OBTAINING OF POLYALKYLARYLACRYLATES BY
MEANS OF RAFT-POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF
INIFERTERES AND THEIR ANALYSIS AS VISCOSITY LUBRICANTS**

**F.A.Nasirov, R.F.Farzaliyev, S.R.Rafiyeva, A.M.Tagiyeva, M.H.Mamedov,
A.M.Aslanbeyli, V.I.Bakhshiyeva, N.F.Janibekov**

*Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ 1025, Azerbaijan Republic; e-mail: :j.nazil@yahoo.com*

Questions of butyl- and 2-ethyl hexylacrylates by means of RAFT-polymerization (yield 92-95% mass, molecular weight 20-60000, MKP1,12-1,50) have been analyzed in the presence of new iniferteres on the basis of S-alkylarylthiophosphates. Synthesized polyacrylates have been studied as viscosity additives to synthetic oils DOS, POA-4 and hydraulic liquid AMQ-10. It found that when adding 5 mass% of synthesized additives their viscosity index essentially rises – 205-244 (depending upon oil, liquid and polyacrylates). The use of polyacrylates leads to the increase of DOS oil stability to oppose mechanical disintegration (disintegration degree declines from 71-65 to 17-20%). When it comes to this index, synthesized polymer additives are more than 10-40% effective as compared to widely spread additives Vinipol VB-2, Viscoplex 7-610, PMA-1 and PMA-2.

Keywords: *butyl and 2-ethyl hexylacrylates, RAFT-polymerization, iniferteres, viscosity additives, synthetic oils, hydraulic liquides, viscosity index.*

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТОВ МЕТОДОМ RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ ИНИФЕРТОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ
ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК**

**Ф.А.Насиров, Р.Ф.Фарзалиев, С.Р.Рафиева, А.М.Тагиева, М.Х.Мамедов,
А.М.Асланбейли, В.И.Бахшиева, Н.Ф.Джанибеков**

*Институт нефтехимических процессов им акад.Ю Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: j.nazil@yahoo.com*

Рассмотрены вопросы получения бутил- и 2-этилгексилакрилатов методом RAFT-полимеризации (выход 92-95% масс., молекулярная масса 20-60000, МКР 1.12-1.50) в присутствии новых инифертеров на базе S-алкиларилтиофосфатов. Синтезированные полиалкилакрилаты были исследованы в качестве вязкостной присадки для синтетических масел DOS, POA-4 и гидравлической жидкости AMQ-10. Установлено, что при добавлении 5 масс% синтезированных присадок их индекс вязкости существенно возрастает – 205-244 (в зависимости от масла, жидкости и полиалкилакрилатов). Применение полиалкилакрилатов повышает устойчивость масла DOS против механического разложения (степень разложения снижается с 71-65 до 17-20%). По этому показателю синтезированные полимерные присадки на 10-40% более эффективны, чем широко используемые присадки Vinipol VB-2, Viscoplex 7-610, PMA-1 и PMA-2.

Ключевые слова: *бутил- и 2-этилгексилакрилаты, RAFT-полимеризация, инифертеры, вязкостные присадки, синтетические масла, гидравлические жидкости, индекс вязкости.*

Redaksiyaya daxil olub 14.04.2017.