

UOT 66.095.264.3:678.048 546.49,661.097.3

ŞAXƏLƏNMİŞ (DENDRİQRAFT, ARBORESSENT) POLİMERLƏR, ALINMA ÜSULLARI VƏ İSTİFADƏ SAHƏLƏRİ (İCMAL)

Ş.H.Ahyari, F.Ə.Nəsirov, N.F.Canıbəyov

AMEA akad. Y.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: fizuli_nasirov@yahoo.com

Şaxəli polimerlərin, xüsusilə də dendriqraft (arboressent) polidienlərin, alınması üsulları və istifadə sahələri haqqında ədəbiyyat mənbələrində rast gəlinən ən son tədqiqat nəticələri ilk dəfə olaraq toplanmış və müqayisəli şəkildə analiz edilmişdir. Şaxəli polimerlər quruluşlarının və xassələrinin unikalığı və istifadə sahələrinin müxtəlifliyi ilə son illərdə bir çox tədqiqatçının daima maraq dairəsində olmaqdadırlar. Bu tip polimerlər əsasən “canlı” ion polimerləşməsi və calaq (qraft) reaksiyaları vasitəsilə sintez edilir və polimer molekulunda yeni nəsllərin (şaxələrin) əmələ gəlməsinə əsaslanır. Şaxəli (dendriqraft, arboressent) polimerlər “içindən qraft” (“grafting from”), “içinə qraft” (“grafting onto”) və “içərisindən keçməklə qraft” (“grafting through”) deyilən üç müxtəlif calaq (qraft) üsulu ilə sintez oluna bilirlər. Şaxəli polimerlər molekul kütləsinin yüksək olmasına baxmayaraq xətti polimerlərlə müqayisə olunacaq dərəcədə və yaxud ondan daha az özlüliyə malik ola bilirlər. Ona görə də belə şaxəli polimerlərin sintezi texnoloji nöqteyi-nəzərdən də olduqca vacibdir.

Açar sözlər: şaxəli dendriqraft-arboressent-xətti polidienlər, “canlı” ion polimerləşməsi, calaq (qraft) reaksiyaları

GİRİŞ

Şaxələnmiş polimerlər xətti polimerlərdən bir çox fiziki xassələri ilə fərqlənirlər. Ulduzvari-şaxəli (star-branched) və arboressent (dendriqraft) polimerlər dəqiq quruluşlarına və vahid forma ölçülərinə görə şaxələnmiş polimerlər sırasında xüsusi maraq kəsb edirlər. Arboressent polimerlərin sintezində yan zəncirin molekul kütləsi və polimerin şaxələnmə dərəcəsi kimi parametrlər dəyişə bilər ki, bu da sonda polimer materialların fiziki xassələrinə öz əhəmiyyətli təsirini göstərir. Yan zəncirinin tənzimləmə bilən molekul kütləsi və tərkibi, zəncirin sonunda olan funksional qruplar, şaxələnmə dərəcəsi və s. kimi xüsusiyyətlərə malik olan şaxəli polimerlərin sintezi üçün müxtəlif üsullardan istifadə edilir və polimerin dar molekul kütlə paylanması sabitliyini təmin etmək üçün mövcud “canlı” polimerləşmə üsullarından istifadəyə daha çox üstünlük verilir [1-3].

Dendriqraft polimerlər xətti polimer molekulundan başlayaraq funksionallaşdırma

və müxtəlif çevrilmə reaksiyalarından istifadə etməklə məlum üsullarla sintez olunurlar. Uğurlu calaq (qraft) çevrilmə reaksiyaları yeni nəsil (şaxə) artımına imkan yaradır. Bu polimerlərin sintezinin əsas xüsusiyyətləri vahid forma ölçüsünə malik özül bloklarının (yan-zəncirlərin) olması və reaksiyaya daxil olan yan zəncirlərin çevrilən molekullar daxilində sərbəst qaydada paylanmasıdır. İkinci xüsusiyyət isə şaxələnmiş polimer molekulunu daxilində quruluş defektlərinin sərbəst qaydada paylanmasına imkan verilməsi və polimerin dar molekul kütlə paylanmasının, bir nəsilə digər nəsllə ötürülməklə, qorunub saxlanılmasıdır [3].

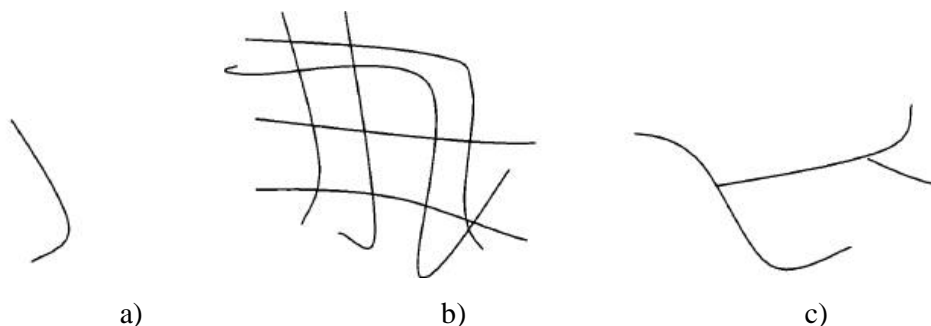
Bu icmal məqaləsində son illərdə şaxələnmiş (dendriqraft, arboressent) polimerlərin, xüsusilə də polidienlərin, alınması üsulları və istifadə sahələri haqqında toplanmış ədəbiyyat materiallarında verilən tədqiqat nəticələri müqayisəli analiz olunmuşdur.

1.1. Dendriqraft polimerlər. Sintetik polimerlər zəncir molekulunun quruluşuna görə xətti, çarpaz-bağlı (“tikilmiş”) və şaxəli növlərə ayrılır (şəkil 1.) [4]. Xətti polimerlər iki zəncir sonluğuna malik polimer molekulardır ki, tək bir əyri xətlə təsvir oluna bilərlər (Şəkil 1, a).

Çarpaz-bağlı (“tikilmiş”) polimerlər elə bir nəhəng polimer molekulardır ki, onlarda hər bir polimer zənciri digərləri ilə bir çox şaxələnmə nöqtəsi ilə birləşmişdir (“tikilmişdir”). Əsl çarpaz-bağlı polimerlər

müxtəlif növ həlledicilərdə həll olmasalar da, bəzi həlledicilərdə şişmə qabiliyyətinə malik ola bilərlər (şəkil 1., b).

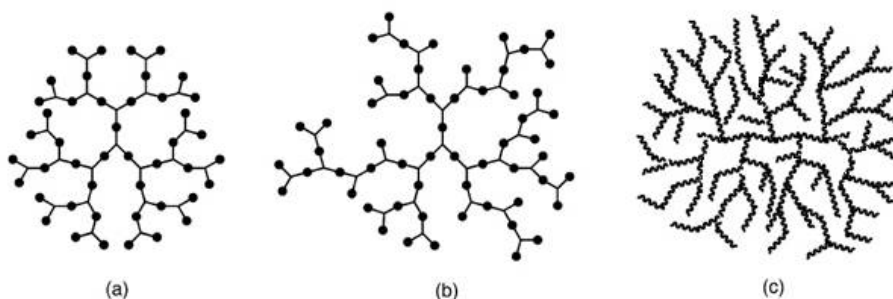
Şaxəli polimerlər polimer molekulunun xətti yan zəncirlərində olan şaxələrlə şaxələnmə nöqtələri vasitəsilə birləşən xətti polimerlərdir. Xətti polimerlərə polimer şaxələrinin daxil edilməsi onların zəncir sonluqlarının xətti polimer molekuluna nisbətən daha çox olmasını təmin edir (Şəkil 1., c).



Şəkil 1. Polimerlərin xətti (a), çarpaz-bağlı (b) və şaxəli quruluşları (c).

Əvvəlki illərdə tədqiqatlar əsasən ilk iki quruluş növü üzərində aparılsa da, son 20 il ərzində şaxəli polimerlərin tədqiqi nanomateriallar sahəsində əhəmiyyətli elmi nailiyyətlərin əldə olunmasına gətirib-çıxarmışdır [5].

Çoxpilləli şaxələnmə ilə xarakterizə olunan dendritik polimerlər quruluşlarından asılı olaraq daha sonra şəkil 2-də göstəriləyi kimi üç qrupa bölünür: dendrimerlər (ağacənzər), yüksəkşaxəli (hyperbranched) və dendriqraft polimerlər [2].



Şəkil 2. Dendritik polimerlər: (a) dendrimerlər, (b) yüksəkşaxəli (“hyperbranched”) polimerlər və (c) dendriqraft polimerlər [2].

Yüksəkşaxəli polimerlərin sintezində polikondensləşmə reaksiyaları, adətən, müdafiə qrupları olmadan aparılır ki, bu da

alınan polimerlərdə bir çox quruluş defektlərinə gətirib-çıxarır. Dendrimerlər isə monomerin müdafiəsi, kondensasiyası və

müdafiənin qırılması mərhələlərindən meydana gələn dəqiq tənzimləmə ilə quruluşlara malikdirlər [6].

Dendriqraft polimerlər 1991-ci ildə, bir-birindən asılı olmayaraq eyni zamanda, Tomaliya və əməkdaşları tərəfindən Comb-burst® ticarət nişanı ilə və Gauthier və Möller tərəfindən “arboressent” polimerlər adı altında təqdim olunmuşlar (şəkil 1.2, c) [3, 7, 8]. “Arboressent” termini ardıcıl calaq (qraft) reaksiyaları nəticəsində əmələ gələn bu molekulların ağacabənzər quruluşa malik olması ilə əlaqədardır. Dendriqraft polimerlər, əsasən, “canlı” ion polimerləşməsi və calaq (qraft) reaksiyaları vasitəsilə sintez edilir. Belə yanaşma dendriqraft polimerlərin əsas xüsusiyyətlərini müəyyən edir. Dendrimer sintezində olduğu kimi dendriqraft polimerlərin alınması da polimer molekulunda yeni nəsllərin (şaxələrin) əmələ gəlməsinə əsaslanır. Lakin, fərqli olaraq burada proses kiçik molekullu monomerlərdən deyil, polimer zənciri bloklarından başlayır. Nəslə dayanan böyümə, adətən, molekul kütləsində artıma və sonrakı nəsllər üçün şaxələnmə funksionallığına imkan yaradır. Dendriqraft polimerlərin quruluşu dendrimerlərdə olduğu qədər dəqiq müəyyən edilməmişdir; belə ki, calaq (qraft) reaksiyası əvvəlki nəsil zəncirinin sonunda təsadüfi olaraq (tənzim edilmədən) getməklə baş verir. Qeyd etmək lazımdır ki, dendriqraft polimerlərin sintezinin bu xüsusiyyətləri bir qayda olaraq nöqsan kimi yox, üstün cəhət kimi də göstərilir: şaxələnmə nöqtələri polimer molekulunda təsadüfi olaraq paylandığı üçün hər hansı bir struktur çatışmazlığı (defekti) da həmçinin təsadüfi olaraq paylanır və nəticədə dendriqraft polimerlərin molekul kütlə paylanması (MKP) nəslədən nəslə keçdiyi zaman dar olaraq ($M_w/M_n \approx 1.1$) qala bilər [3, 8, 9].

1.2. Dendriqraft polimerlərin alınma üsulları.

1.2.1. Sintetik üsullar. Dendriqraft polimerlər “içindən qraft” (“grafting from”), “içinə qraft” (“grafting onto”) və “içərisindən keçməklə qraft” (“grafting through”) deyilən üç müxtəlif üsul ilə sintez oluna bilərlər. Üçüncü üsul yüksəkşaxəli (“hyperbranched”) polimerlərin sintezi ilə daha sıx bağlı olduğu halda, ilk iki yanaşma dendrimer sintezində

ümumi üsul sayılan “öncə nüvə” (“core-first”), yaxud divergent sintez üsuluna bənzəyir ki, burada molekulların böyüməsi mərkəzdən başlayaraq həyata keçirilir [10, 11].

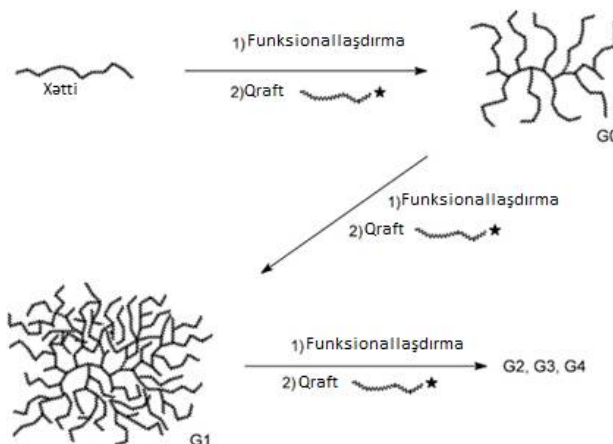
“İçindən qraft” və “içinə qraft” üsulları bir-birilə sıx bağlıdır. Hər iki halda xətti polimer molekulundan başlayaraq ardıcıl calaq (qraft) reaksiyaları ilə yeni nəsillər - yan zəncirlər əlavə edilir. “İçindən qraft” üsulu əsas polimer zəncirində başlanğıc mərkəzlərinin mövcudluğu ilə fərqlənir ki, bu zaman yan zəncirlər monomer molekullarının əlavə edilməsi ilə böyüyür. “İçinə qraft” üsulu isə əsas polimer zəncirində olan qoşalaşma mərkəzləriylə müəyyən olunmuş yan zəncirlərin reaksiyasına əsaslanır. İlk yanaşma alınan son məhsulun quruluşunun öyrənilməsində müəyyən çətinliklər yaradır. Belə ki, əgər əmələ gəlmiş yan zəncirləri reaksiyadan sonra substratdan saf olaraq ayırmaq olmursa, onda onların dəqiq miqdarını və molekul kütləsini müəyyən etmək mümkün olmur. Bundan əlavə substrat üzərində olan başlanğıc mərkəzlərinin sayının artması onun yüklülük sıxlığını da artırır. Bu isə onun həllolma qabiliyyətinə əhəmiyyətli təsir göstərir və tənzimlənməsi çətin olan və yaxud da geniş molekul kütlə paylanması ilə nəticələnən heterogen reaksiyaların baş verməsinə gətirib çıxara bilər [12].

Dendriqraft polimerlərin böyük əksəriyyəti əsas polimer molekuluna qoşalaşma mərkəzlərinin daxil olmasına, ayrıca olaraq reaksiyada “canlı” ion polimer zəncirlərinin əldə edilməsinə və iki aktiv komponentin reaksiyasına əsaslanan “canlı” polimerlə əsas polimer molekulunun cütləşməsini özündə birləşdirən “içinə qraft” üsulu ilə sintez edilmişdir. Məlum mərhələlər əsas polimer zəncirinin əmələ gəlməsi ilə şaxələnmə nöqtələri (şaxələnmə sıxlığı) arasındakı orta məsafə və molekul kütləsi baxımından hər bir calaq (qraft) mərhələsinə xidmət edən komponentlərin dəqiq müəyyən edilməsini təmin edir [13].

Dendriqraft polimerlərin hazırlanması üçün istifadə edilən “içindən qraft” və “içinə qraft” üsulları eyni köklərə əsaslandığı halda, “içərisindən keçməklə qraft” üsulu bir çox müxtəlif sintez üsullarını özündə birləşdirir. Belə sintezlər, adətən, “canlı” polimer

zəncirlərinin vinil qrupları və digər funksionallığa malik bifunksional monomerlərlə reaksiyaya daxil ola bilməsinə əsaslanır ki, bu zaman da müvafiq olaraq, ya zəncirin genişləndirilməsi, ya da “canlı zəncirin” cütləşməsi nəticəsində zəncirin məhdudlaşdırılması baş verir. Hər bir cütləşmə reaksiyası, polimerlərin şaxələnmə dərəcəsini və molekül kütləsini tədricən artıraraq, təsadüfi şəkildə baş verir [14].

1.2.2. “İçinə qraft” üsulu ilə sintez. Comb-burst və arborresent polimerlər ilk dəfə “içinə qraft” üsulundan istifadə etməklə sintez olunmuşdur. Bu sxem cütləşmə mərkəzləriylə funksionallaşdırılan xətti polimer molekulundan başlayır. Bu funksional qruplar “canlı” polimer-ion zənciri ilə reaksiyaya girərək Sıfır nəsli (G0) olaraq adlandırılan arboressent polimer quruluşunu əmələ gətirir (şəkil 3).



Şəkil 3. Dendriqraft polimerlərin sintezi üçün “içinə qraft” sxemi [2].

Növbəti mərhələdə G0 nəsli polimer cütləşmə mərkəzi ilə funksionallaşdırılaraq G1 arboressent polimerini əmələ gətirəcək olan qraft molekulunu yaradır. Bu, dendirik, şaxələnməmiş quruluşa malik olacaq arboressent polimerlərin ilk nəsli təmsil edir.

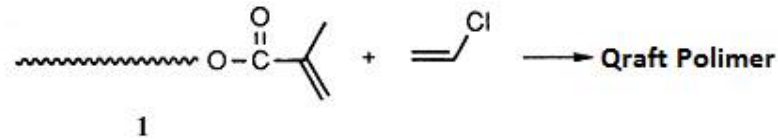
Sonrakı cütləşmə reaksiyaları G2, G3 və s. nəsildən olan arboressent polimerlərin yaranmasına gətirib-çıxarır [15, 16]. Cütləşən tərəflər polimer molekulu üzərində təsadüfi şəkildə paylandığına görə bu üsul polimerin quruluşunun çox dəqiq müəyyən olunmasına imkan vermir. Lakin, məlum olduğu kimi, ion-polimerləşmə üsulları hələ də yan zəncirlərin MKP-na nəzarəti təmin edir və bu da vahid ölçülü (“uniform size”) arboressent polimer quruluşların əldə olunmasına imkan yaradır. Şəkil 3-də göstərilən çox-mərhələli ardıcılıq o zaman mükəmməl olur ki, calaq (qraft) reaksiyası yüksək çıxımla davam edir və çarpaz-bağlama reaksiyaları baş vermir. Bu isə

öz növbəsində funksionallaşdırma və cütləşmə proseslərində yan reaksiyaların təsirinin minimum səviyyəyə qədər azaldılmasını tələb edir [15-17].

1.2.3. ”Canlı” anion polimerləşmə üsulu ilə sintez. “Canlı” anion polimerləşmə - polimer zəncirinin qırılması və yaxud monomerə ötürülməklə məhdudlaşdırılması mərhələlərinin olmaması ilə xarakterizə olunan zəncirvari reaksiyadır və yüksək molekullu birləşmələr əldə etmək üçün olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edən bir üsuldur. Bu üsul, öz növbəsində, müxtəlif monomerlərin sonradan əlavəsilə əldə olunan blok so-polimerlərin (bircə-polimerlərin) tərkibi üzərində nəzarəti tam təmin edə bilir. Bundan əlavə müxtəlif zəncir məhdudlaşdırıcı agentlərdən istifadə edilməsi seçici olaraq polimer zəncirləri sonunda funksional qrupların əmələ gəlməsinə imkan yaradır (şəkil 4). Bu texnikalardan birlikdə istifadə olunaraq müxtəlif

monomerlərdən fərqli quruluşlara malik polimer materiallar sintez etmək mümkündür (cədvəl 1). Məsələn, şəkil 4-dən görüldüyü

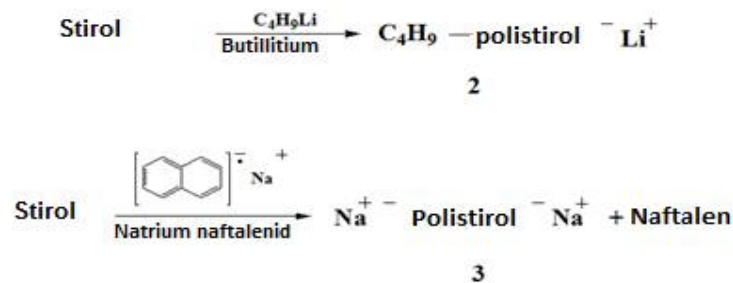
kimi, makromonomer (1) və vinil xlorid arasında gedən sadə so-polimerləşmə reaksiyasından qraft polimer alınır [18,19].



Şəkil 4. Hidroksil qrupu ilə sonlandırılmış polimer və metakriloyl xloriddən alınmış makromonomer (1) və onun vinil xloridlə sopolimerləşməsi [18].

Əksər hallarda “canlı” anion polimerləşmə üsulu ilə polimerləşə bilən monomerlər sırasına stiro, butadien, metakril turşusu efirləri, akril turşusu efirləri, etilen oksid, heksametiltsiklotrisiloksan və laktanlar aid edilir. Hal-hazırda stiro bunların içərisində

ən geniş tədqiq olunmuş monomer hesab edilir. Bir qayda olaraq butillitium və natrium naftaleniddən “canlı” anion polimerləşməsində inisiyator kimi istifadə edilir [18]. Natrium naftalenid iki aktiv sonluq əmələ gətirdiyi halda, butillitium bir aktiv zəncir sonluğu yarada bilər (şəkil 5).



Şəkil 5. Stiro, canlı anion polimerləşməsində əmələ gələn aktiv son qrupları [18].

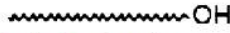


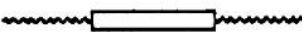


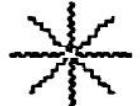
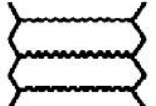


Birləşmə 2 inisiyator olaraq istifadə olunduqda AB blok sopolimeri alındığı halda, birləşmə 3 götürüldükdə ABA tipli blok sopolimer alınır [20]. Birləşmə 2 ilə xlorosilan funksional qrupları olan monomerlər sopolimerləşdikdə ulduzvari-şaxəli polimerlər əldə oluna bilər [21]. Digər tərəfdən dibrom-p-kisilol kimi “tikici” agentlərin birləşmə 3-ün həddindən artıq durulaşdırılmış məhlulu ilə reaksiyasından tsiklik polimerlər sintez etmək mümkün olur [22]. Stiro/butadien/stiro blok sopolimerləri sənayedə termoplastik elastomerlər kimi istifadə olunan A-B-A tipli üçlü blok sopolimer quruluşuna bariz nümunədir: sopolimer ərintisi soyudulduqda

şəffaf domenlərdə immobilizasiya olunan polistiro bloklarının fiziki çarpaz-bağlanması sayəsində elastomer xassələri meydana çıxır [18, 23] (şəkil 6).

Akril və metakril turşuları efirləri ailəsinə mənsub monomerlərin “canlı” anion polimerləşməsi zamanı tərkibində yan reaksiyalara həssas funksional qrupların olması səbəbindən spesifik çətinliklərə rast gəlinir. Buna polimerləşmə reaksiyalarında istifadə olunan sərt əsasi (qələvi) şəraitlər altında akrilat monomerlərində proton qoparılması və zəncirdəki ikiqat rabitə ilə reaksiya vasitəsilə zəncir sonluqlarının həlqə əmələ gətirməsi daxildir. Bu reaksiyalar əsasən

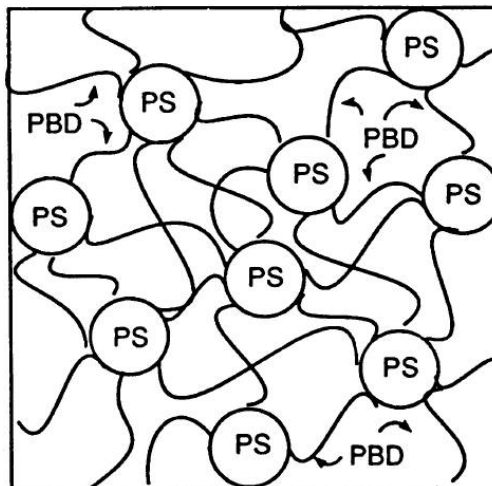
canlı zəncirlərin qırılmasına və nəticədə alınan genişliyinin artmasına imkan yaradır. polimerin molekül kütlə paylanması (MKP)

Cədvəl 1. Canlı anion polimerləşməsindən alınan polimer quruluşları [18]

| Polimer | Tətbiq |
|--|---|
| 1  Funksional sonluq | Dispersiya agentləri Makromonomerlərin sintezi |
| 2  α, ω -difunksional | Elastomerlərin sintezi Zəncirin artırılması Çarpaz bağlanma agentləri |
| 3  AB Blok | Dispersiya agentləri Polimer tərkibinə uyğunlaşdırılanlar |
| 4  ABA Blok | Termoplastik elastomerlər |
| 5  Qraft | Elastomerlər Yapışdırıcılar |
| 6  Daraq | Elastomerlər Yapışdırıcılar |
| 7  Ulduz | Reoloji kontrol Gücləndirilmə agentləri |
| 8  Nərdivan | Yüksək temperatur plastikləri Membranlar Elastomerlər |
| 9  Siklik | Reoloji kontrol |
| 10  Amfifilik şəbəkə | Mühitə uyğun polimerlər |

Metilakrilat monomerləri ən azından 1,1-difenilheksillitium kimi inisiatorlar istifadəsi ilə mənfi 70°C və ya daha aşağı temperaturlarda tənzimləmə bilən şərait altında

anion polimerləşmə üsulu ilə polimerləşə bilirlər. Amma, akrilat monomerlərinin bu şəraitdə polimerləşməsi problemlərlə qarşılaşmaqdadır [24-27].



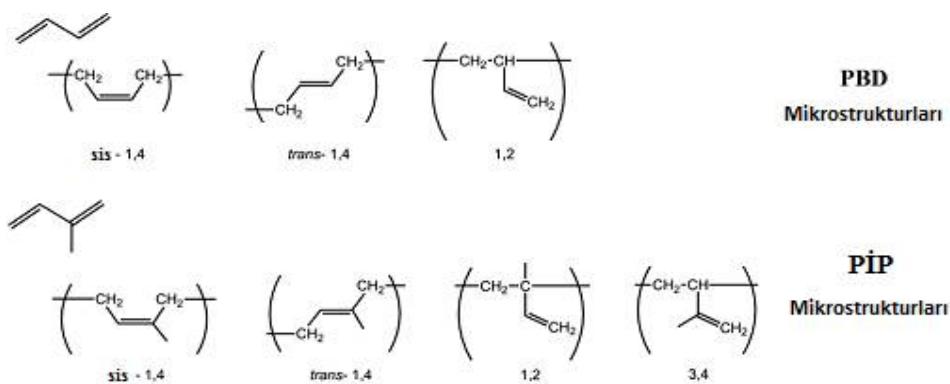
Şəkil 6. ABA stiroil/butadien/stiroil blok-sopolimerindən termoplastik elastomer (PS: polistiroil, PBD: polibutadien) [18].

Bəzi gərilmiş heterotsiklik birləşmələr də anion polimerləşmə üsulu ilə polimerləşdirilə bilər. Natrium və kalium alkoksid inisiatorları etilen oksidin həlqənin açılması ilə gedən polimerləşmə reaksiyasını mümkün edir. Alınan məhsul suda həll olur və səthi-aktiv qeyri-ion maddələrin komponenti kimi istifadə olunur. Ancaq, propilen oksid isə zəncirötürmə reaksiyaları səbəbindən anion polimerləşmə üsulu ilə polimerləşdirilə bilmir [18]. Digər tərəfdən etilen-sulfid və onun əvəzlənmiş analoqları sulfid anion inisiatorları olaraq istifadə olunduğu zaman propilen oksid də polimerləşdirilə bilər. Həlqə açılması ilə gedən anion polimerləşmə reaksiyalarına gərilmiş laktonlar [28] və heksametiltsiklotrisiloksan [29, 30] da daxil ola bilirlər.

Bu sadalanan tədqiqat nümunələri müqayisəli şəkildə “canlı” anion polimerləşməsinin ən son nailiyyətlərini özündə göstərməkdədir. Əlavə olaraq, elmi ədəbiyyatda təsvir edilən çoxlu sayda tədqiqatların nəticələri “canlı” anion polimerləşməsi üsulunun yüksək əhəmiyyətini və onların tətbiqi ilə bağlı perspektivləri əks etdirir. Qeyd

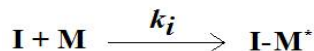
etmək lazımdır ki, dien monomerlərindən başlayaraq əldə olunan dendriqraft polimerlər də böyük maraq kəsb etməkdədirlər. Elastomer xassəli dien polimerləri təbii kauçukların analoqu olaraq qəbul edildiyindən bəri bu materialların sintezi tədqiqatçıların maraq dairəsində qalmaqdadır. Bu polimerlərin müəyyən fiziki xassələrinin yaxşılaşdırılması baxımından dendriqraft quruluşlarının əldə edilməsinin və tətbiqinin olduqca böyük elmi və praktiki əhəmiyyəti vardır [31].

1.2.2. Dienlərin “canlı” anion polimerləşməsi. İzopren (və yaxud 2-metilbutadien-1,3) və butadien-1,3 konyüqə olunmuş dien monomerləri ailəsinə mənsubdurlar. Hər iki monomer oxşar quruluşa və molekül kütləsinə malikdirlər (izopren $M_0=68.1$, butadien $M_0=54.09$). Poliizopren (PI) və polibutadien (PBD) elastomer xassələrinə sahibdirlər, istifadə olunan polimerləşmə üsullarından və şəraitlərindən asılı olaraq müxtəlif mikrostrukturlara malik ola bilirlər [32] (şəkil 7). Ona görə də poliizoprenin tədqiqindən alınan nəticələrin çoxu polibutadienin tədqiqi üçün də tətbiq oluna bilər.



Şəkil 7. PBD və PİP üçün müvafiq mikrostrukturular.

Dien monomerlərinin (məsələn, 1,3-butadien və ya izoprenin) “canlı” anion polimerləşməsində, adətən, alkallitium inisiatorlarından istifadə edilir. Digər qələvi metal törəmələri ilə müqayisədə litiumüzvi birləşmələrin fərqli xüsusiyyəti onların ion və kovalent birləşmələrə xas olan ikili xassələri ilə bağlıdır. Bu molekullar bərk, məhlul və qaz fazasında aqreqasiya olunur [33]. Hər bir birləşmənin inisiator kimi nisbi reaksiyaya girə bilmə qabiliyyətinə təsir göstərən müxtəlif dissosiasiya dərəcəsi vardır. Ümumiyyətlə,



(burada, I- inisiator, M- monomer və I-M*-aktiv mərkəz, k_i –aktivləşmə prosesinin sürət sabiti).

Aktivləşmə mərhələsində alınan I-M* aktiv mərkəzinə sonrakı monomer əlavə olunmasından əmələ gələn polidienillitium aktiv mərkəzlərinin aqreqasiyası da müşahidə olunmuşdur. Lakin, dimer və tetramer tipli aktiv mərkəzlərdə olduğu kimi, polidienillitium aktiv mərkəzlərinin assosiasiyasının dəqiq səviyyəsi mübahisəlidir



(Polibutadienillitium)₂-nin assosiasiya dərəcəsi (polibutadienillitium)₄-dən daha aşağı



THF-nin iştirakı həmçinin dienlərin polimerləşməsində sərbəst ionların əmələ gəlməsini də sürətləndirir [33].

TMEDA tip bidentat liqandlar sonradan litiumüzvi birləşmələrin reaksiya qabiliyyətini

alkallitium inisiatorlarının karbohidrogen məhlullarında nisbi reaksiyaya girə bilmə qabiliyyəti aşağıdakı qaydada mötərizədə verilmiş assosiasiya dərəcəsinə (aqreqasiya ədədi) uyğun olaraq dəyişir: mentillitium (2) > sec-BuLi (4) > i-PrLi (4-6) > t-BuLi (4) > i-BuLi > n-BuLi (6) [34]. Ona görə də assosiasiya dərəcəsi aydın şəkildə aktivləşmə sürətinə öz təsirini göstərir. Aktiv mərkəzin əmələ gəlmə (inisiyasiya) mərhələsi aşağıdakı tənliklə göstərilə bilər [33]:

[33]. Bundan başqa, tədqiqatlar göstərmişdir ki, inisiator və polibutadienillitium mərkəzlərinin hər ikisi üçün dissosiasiya tarazlığına THF-nin iştirakı da öz təsirini göstərir. Bunun səbəbi THF-nin Lyuis əsası olaraq əks ionlarla qarşılıqlı əlaqəyə girərək onların dissosiasiyasını artırmasıdır. Bu, dimer tipli mərkəzlərin formalaşmasını aktivləşdirməklə yanaşı, polibutadienillitium tipli aktiv mərkəzlərin reaksiya qabiliyyətini də yüksəldir [33].

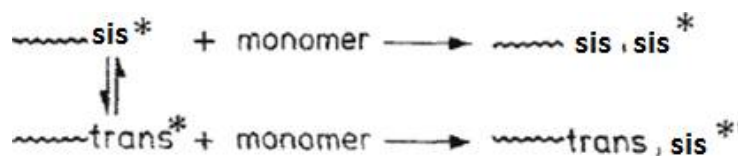
olduğu zaman bu, özlüyündə, dissosiasiya prosesinə heç bir təsir göstərmir.

artıra bilər. Belə qarşılıqlı əlaqə həm inisiator, həm də polidienillitium üçün assosiasiya olunmamış aktiv mərkəzlərin qatılığını azaldır [35-36].

Dienlərin “canlı” anion polimerləşməsində reaksiya şəraitinin alınan polimerlərin mikrostrukturuna təsirinin əhəmiyyətli dərəcədə olduğu məlumdur. Polimerləşmə temperaturu, həlledicilərin və müxtəlif əlavələrin tipi alınan polimer zəncirinin sis- və trans-mikrostrukturlarının formalaşmasına müəyyən təsir göstərir [33]. Natrium və kalium ionlarından istifadə etməklə butadienin “canlı” anion polimerləşməsi Qarton və Bayvoter tərəfindən müqayisəli olaraq öyrənilmişdir. Həmin tədqiqatlar polibutadienin molekulunda sis- və trans-qruplarının mövcudluğunu təsdiqlədi və eyni zamanda temperaturun azalması ilə sis-quruluş miqdarının üstünlük təşkil etdiyi məlum oldu. Bayvoter, həmçinin, THF-dən istifadə edildikdə polibutadienlitiyumdə trans-mağqalarının mol miqdarının 0°C-də 34%-dən -40°C-də 17%-ə qədər azalmasını müşahidə etmişdir [37].

Bundan başqa 3,4-tipli strukturun yalnız izoprenə aid olmasına baxmayaraq, ümumiyyətlə, dien monomerləri üçün 4 struktur növünün mümkünüyü ortaya qoyulmuşdur: 1,4-sis; 1,4-trans; 1,2- və 3,4-. Polimerləşmədə istifadə edilən həlledicinin polyarlığının polibutadien ilə müqayisədə poliizoprenin mikrostrukturuna təsirinin daha çox olduğu müəyyən edilmişdir [33]: THF həlledicisində izoprenin polimerləşməsi zamanı trans-mağqaların əmələ gəlməməsi

məlum olmuşdur. Həlledicinin benzoldan dietil efinə qədər dəyişməsi isə onun tərkibindəki trans-mağqaların miqdarının 65%-dən 25%-ə qədər azalmasına səbəb olur. THF-də -20°C-də izoprenin natrium və kalium ionlarından istifadə etməklə anion polimerləşməsi zamanı istisnasız olaraq 1,4-sis-mağqaları alınsa da, butadienin polimerləşməsi zamanı natrium ilə 22% və kalium ilə 10% trans-mağqaların alınması müşahidə olunmuşdur [38,33]. İzoprenin litiumüzvi inisiatorlar iştirakı ilə polimerləşməsi zamanı alınan polimerin tərkibində 1,4-sis-mağqalarının miqdarı artır. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, həlledicidən istifadə edilmədikdə və ya litiumüzvi birləşmənin aşağı qatılıqlarında da alınan polimerin molekulunda 1,4-sis-mağqalarının miqdarı yüksək olur. Aromatik həlledicilərdə 1,4-trans/1,4-sis mağqaları nisbətinin təqribən 65/35 arasında dəyişməsi haqqında məlumat verilsə də, alınmış polimer zəncirinin stereokimyası ilə aktiv mərkəzlərin təbiəti arasındakı əlaqə tam aydın deyildir [39]. Aktiv mərkəzlərin təbiəti ilə əlaqədar olaraq alınan polimerin mikrostrukturunun dəyişmə mexanizmi Vorsfold və Bayvoter tərəfindən öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, sis- və trans-quruluşlar arasında izomerləşmə reaksiyası sonradan monomer əlavə edilməsilə məhdudlaşdırılana qədər mümkün ola bilər [40] (şəkil 8).



Şəkil 8. Sis- və trans-tipli aktiv mərkəzlərin izomerləşməsi [40].

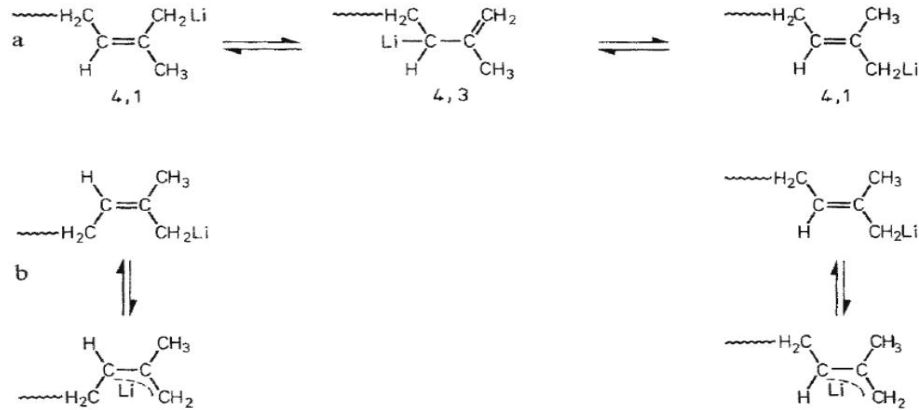
Morton və başqaları karbohidrogen həlledicilərində polimerləşmə zamanı litium ionu ilə aktiv karbon atomu arasında σ -rabitəsi yaranmasıyla polibutadien və poliizopren molekulunda müxtəlif mikrostrukturların alınmasının mümkünliyünü göstərmişlər [41, 42]. Əlverişli izomerləşmə reaksiyasının mümkün olmaması səbəbindən 4,1- və 4,3-izomerləri arasındakı tarazlıq prosesi (a) ilə əlaqədar olaraq təqribən 10% 3,4-mağqalar alınır. (b)-də σ -kovalent və π -ion aktiv

mərkəzləri arasındakı tarazlıq, müvafiq olaraq, 1,4- və 3,4-mağqalarının əmələ gəlməsinə imkan yarada bilər. Belə ki, 1,4-sis- və 1,4-trans- tipli aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsinin mümkünüyü (b)-dən deyil, tamamən (a)-dan asılıdır [41, 42]. Bir çox tədqiqatlarda karbohidrogen həlledicisində 1,4-sis-mikrostrukturunun yaranması mexanizmi göstərilir. 1-fenilbutadienin litium ionu ilə karbohidrogen həlledicisində polimerləşmə 50-60% 1,4-trans-, 25% 1,4-sis və 10-25%

3,4-mağqalarının əmələ gəlməsi ilə nəticələndi. Lakin, THF-də müvafiq miqdarlar 80%, 10% və 10% təşkil etdi [43]. Bundan əlavə, karbohidrogen mühitində 2,3-dimetilbutadienin polimerləşməsi zamanı alınan polimerdə 1,4-mikrostrukturunun yüksək olması müşahidə edilsə də, THF-də 0°C-də 1,2- və 1,4-strukturlarının bərabər miqdarda olduğu müşahidə edildi [44]. Bu tədqiqatların nəticələri, ümumiyyətlə,

karbohidrogen mühitində 1,4-sis-mikrostrukturunun əmələ gəlməsinin daha əlverişli olduğunu göstərir (şəkil 9).

Butadienin polimerləşməsi zamanı alınan polibutadienin molekulyar kütləsi ilə strukturu arasındakı qarşılıqlı əlaqə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun alimləri tərəfindən ətraflı surətdə öyrənilmiş və əldə olunan nəticələr [45-49] işlərində verilmişdir.



Şəkil 9. Karbohidrogen həlledicilərində aktiv mərkəzlərinin quruluşu [33].

1.3. Dendriqraft tip dien polimerləri.

Konyuqə olunmuş 1,3-dien monomerlərdən alınan polimerlər öz elastomer xassələrinə görə texnoloji baxımdan olduqca əhəmiyyətlidirlər. Bu polimerlər adətən yüksək 1,4-sis mikrostrukturuna malik olurlar ki, bu da onlara bir çox hallarda təbii kauçukla müqayisə edilə bilən yüksək elastomer xassələri və aşağı şüşələnmə temperaturu əldə etməyə imkan verir. Bu polimerlərin mikrostrukturları onların fiziki xassələrinə də əhəmiyyətli təsir göstərir. Məsələn, xətti polimerin molekulyar kütləsinin artması onun əritməsinin özlülüyünün sürətlə artmasına gətirib-çıxır ki, bu da sonda emal prosesini çətinləşdirir. Digər tərəfdən, dendriqraft polimerlər kimi yüksək şaxəli polimerlərin molekulyar kütləsinin yüksək olmasına baxmayaraq xətti polimerlərlə müqayisə olunacaq dərəcədə və yaxud ondan daha az özlüliyə malik ola bilirlər. Ona görə də belə şaxəli polimerlərin sintezi texnoloji nöqtey-nəzərdən olduqca vacibdir [50]. Aşağıda tənzimləmə bilən şaxəli quruluşlara malik polibutadien və poliizoprenlərin sintezi üzrə

aparılan tədqiqatlardan bəzi nümunələr verilmişdir.

1.3.1. Ulduzvari-şaxəli tip polidienlər.

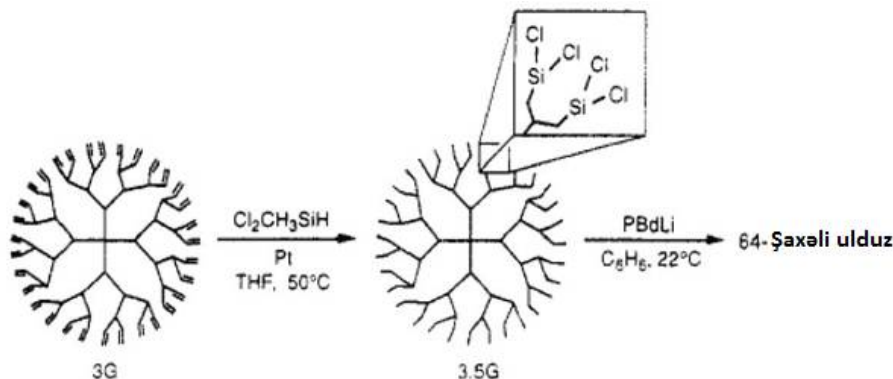
1974-cü ildə Hacıxristidis və Ruvers əsasən 4- və 6-şaxəli olan şaxələnmiş polimerlər əsasında ulduz-şəkilli şaxəli poliizopren sintez etdilər. İzoprenin anion polimerləşməsi 24 saat ərzində 30°C-də benzol məhlulunda sek-BuLi ilə aparıldı. Ulduzvari polimerlər xlorosilandan istifadə etməklə xətti poliizoprenillitiumun 20%-dən artıq miqdarından istifadə etməklə sintez olundu. Tədqiqatçılar 4-şaxəli ulduzların sintezi üçün 1,2-bis(dixlorometilsilil)etandan istifadə etdikləri halda, 6 şaxəli polimer əldə etmək üçün 1,2-bis(trixlorosilil)etan götürdülər. Bu şəraitdə hazırlanmış polimerlər 70% 1,4-sis-, 23% 1,4-trans- və 7% 3,4-mağqaları və dar molekulyar kütlə paylanması ilə xarakterizə olunurlar [51].

Toporovski və Ruvers tərəfindən aparılan digər maraqlı bir tədqiqat işi 18-şaxəli ulduzvari polibutadienin sintezi ilə əlaqədardır. Xətti polibutadien sek-BuLi ilə benzolda sintez edildi və 30%-dən artıq xətti polimer götürülməklə, $[(Cl_3Si-CH_2-CH_2)_3Si-CH_2-]_2$ istifadə edilməklə tikilmə reaksiyası

aparıldı. 72 saatdan sonra polimerin canlı sonluğuna nəzərən Et_3N miqdarının 10 dəfə artıq miqdarı əlavə edildi. Reaksiyanın metanolla sonlandırılmasından əvvəl onun 3 gün ərzində davam etdirilməsinə imkan yaradıldı [52]. Alınan maddələrin fiziki xassələrində müşahidə olunan əhəmiyyətli dəyişiklikləri görəndə digər tədqiqatçılar da yüksək şaxələnmə funksionallığına malik ulduzvari-şaxələnmə polimerlərin sintezi ilə daha ciddi maraqlanmağa başladılar.

1.3.2. Ulduzvari-dendrimer tip polibutadienlər. Xlorometilləşdirilmiş benzol törəmələri və yaxud xlorasilan birləşmələrinin istifadəsi ilə şaxələnmə funksionallığı (f) 6-dan yüksək olan polimerlərin sintezinin çətin olması tezliklə aydınlaşdı [53]. Müəyyən edildi ki, hətta bir çox aktiv xlorasilan agentləri üçün belə hər silisiuma düşən xlor atomunun sayının iki və ya üç qədər azaldılmasına və silisium atomlarının arasına etilən qruplarının daxil edilməsinə nail olmaq lazımdır. 8-, 12- və 18-şaxəli poliizopren sintezində daha çox kompleks tikici agentlərdən istifadə olunmasının əsas səbəblərindən biri də budur [54].

1993-cü ildə Ruvers və başqaları tərəfindən tərkibində 128-ə qədər şaxəsi olan yüksək şaxələnmə funksionallığına malik polibutadienin ulduz polimerlərinin sintezinə aid maraqlı bir tədqiqat barəsində məlumat verildi [55]. İstifadə olunan tikici agentlər karbosilan dendrimerlərdən əldə olunan polifunksional xlorasilanlar idi. 64 ədəd xlorasilan funksional qruplarına malik agent almaq üçün metildixlorasilanla hidrosililləşmə reaksiyası vasitəsilə tərkibində 32 son vinil-qrupları olan karbosilan-substratlar sintez olundu (şəkil 10). Bu üsulla daha sonra tərkibində 64 və 128 ədəd son vinil-qrupları olan karbosilan-substratlar sintez olundu ki, bunun da əsasında 128-şaxəli ulduz polimerlər sintez oluna bildi. Butadien-1,3-ün anion polimerləşməsinə otaq temperaturunda benzol məhlulunda sek-BuLi ilə başlanılaraq, tikici agent daxil edilir. Reaksiya Si-Cl-a nisbətən canlı sonluqların 200% daha artıq miqdarından istifadə etməklə 8 həftə davam etdirilir və beləliklə də nəticədə 128-şaxəli ulduz polibutadienin hazırlanması təmin edilir [55].



Şəkil 10. 64-şaxəli ulduzvari polibutadienin sintezi [55].

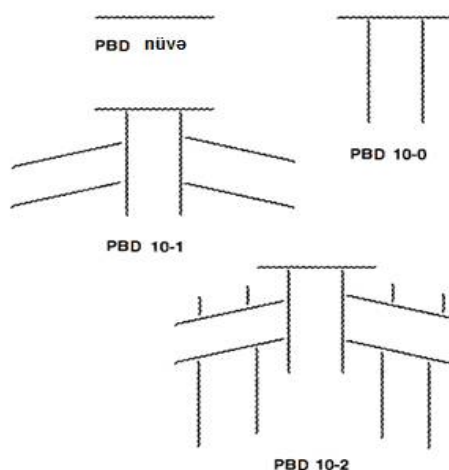
Növbəti müzakirələr şaxələnmə dərəcələri hətta yuxarıda göstərilmiş ulduzvari-şaxəli polimerlərdən belə artıq olan yüksəkşaxəli polidienlərin sintezinə imkan verən tədqiqatları əhatə edir.

1.3.3. Arboressent polibutadienlər. Arboressent polibutadienin “içindən qraft” üsulu ilə sintezi ilk dəfə 1997-ci ildə Hempten tərəfindən qeydə alınmışdır [56]

(şəkil 10). $M_n \approx 1040$ və 1,2-mağqalarının miqdarı 6% olan aşağı molekulyar kütləli polibutadien almaq üçün 17°C-də n-heksanda sek-BuLi ilə 48 saat ərzində anion polimerləşmə reaksiyası aparıldı. Tərkibinə xlorasilan mərkəzləri daxil etmək üçün polibutadienin xlorodimetilsilanla hidrosililləşməsi reaksiyası aparıldı (şəkil 11). Funksionallaşdırılmış aşağı molekulyar kütləli

polibutadienin molekül kütləsi $M_n \approx 1040$ olan polibutadienillitiumla calaq (qraft) edilməsi nəticəsində 10-a yaxın yan-zənciri olan 10-0 nəsli əldə edildi. Arboressent polibutadienin 10-1 və 10-2 nəsillərini sintez etmək üçün hidrosililləşmə və calaqetmə tsiklləri

təkrarlandı. Canlı polibutadien molekulinun xlor silan qruplarına nisbətən 20% daha artıq miqdarı calaq (qraft) reaksiyalarında istifadə edildi. Bu üsul ilə əldə edilən arboressent polimerlərin 2-ci nəsli (10-2) 1160-a qədər şaxədən ibarət oldu [56].

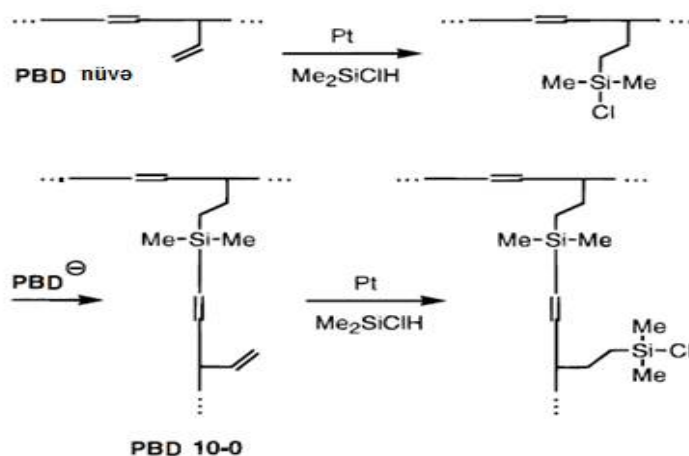


Şəkil 11. Hər yan-zəncirə 10 zəncir düşən kaskad-şaxəli polibutadienlər [56].

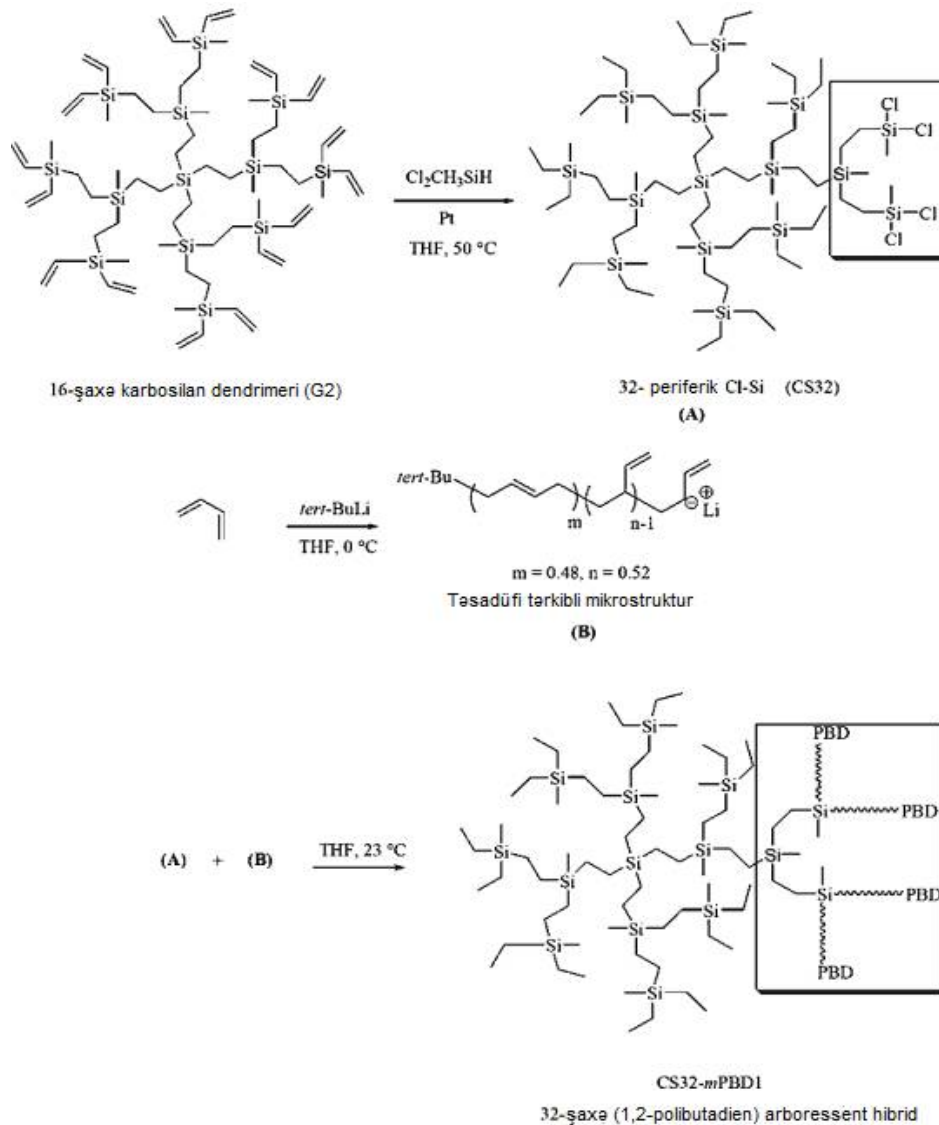
1.3.4. 1,4-Polibutadienin dendrimer-arboressent hibridləri. 2010-cu ildə Munam və Qautyer tərəfindən çap olunmuş tədqiqat işində [57] Hemptenyus və başqaları tərəfindən polibutadienin hidrosililləşmə və calaq reaksiyaları [56] və Ruvers və başqaları tərəfindən təklif olunmuş karbosilan dendrimerləri sintezi [55] texnikalarının kombinə edilməsiylə yüksək şaxələnmə funksionallıqları olan hibrid polimerlərin sintezi təsvir olunur.

Tərkibində 32, 64 və ya 128 Si-Cl funksional qrupları və orta molekül çəki ədədi $M_n \approx 1000$ olan 1,2-polibutadienlə tikilən karbosilan-substratlar hazırlandı (şəkil 12).

Bu substratlar yüksək şaxələnmə dərəcəsinə malik hibrid dendrimer-arboressent polimerlər almaq üçün daha sonra dixlorometilsilanla hidrosililləşdirildi və 1,4-polibutadienin yan-zəncirləri ilə reaksiyaya uğradıldı (şəkil 13).



Şəkil 12. Polibutadienin hidrosililləşmə və calaq (qraft) tsiklləri [56].



Şəkil 13. 32-şaxəli ulduzvari-arboressent 1,2-polibutadien hibridlərinin sintezi [57].

Müxtəlif uzunluqlu yan-zənciri olan polibutadienlər ($M_n \approx 1500, 5000$ və 30.000) və ümumilikdə 2830 ədəd yan-zənciri olan hibrid polimerlər sintez edildi. Polimer materialların şaxələnmə dərəcələrinin, yalnız tikici-substratların müxtəlif tərkibli olması ilə deyil, həmçinin yan zəncirin molekul kütləsinin ölçüsünün də fərqli olması ilə dəyişdiyi müşahidə edildi [57].

1.3.5. Arboressent poliizopren.

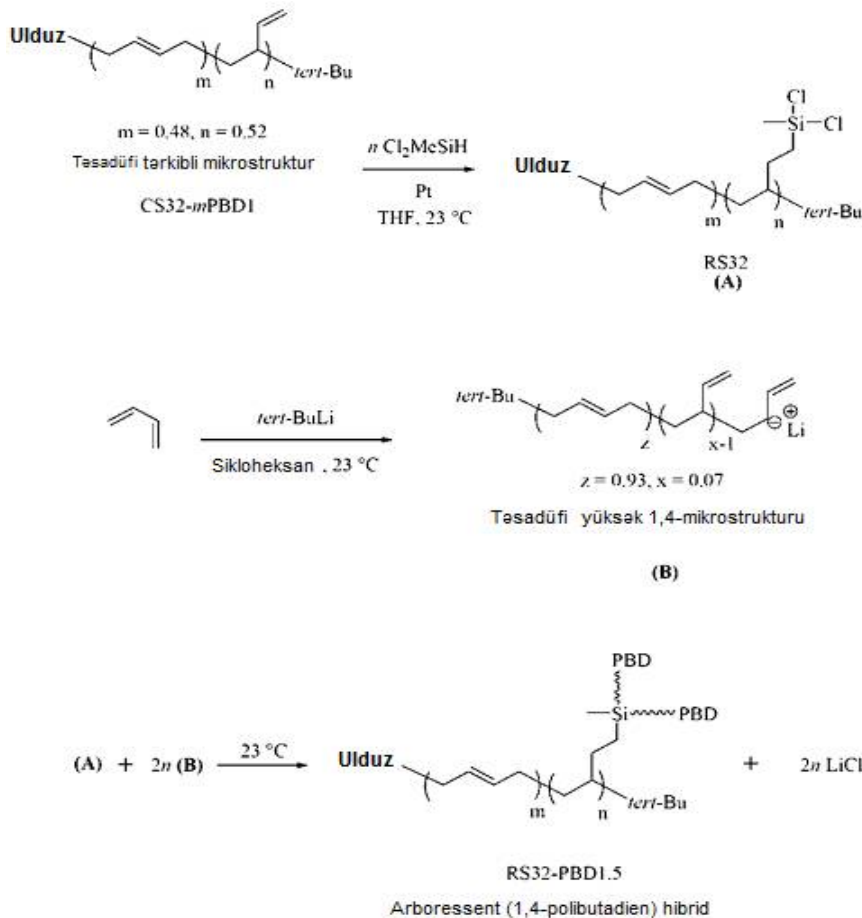
Epoksidlərlə reaksiyaya əsaslanan arboressent izopren homopolimerlərinin sintezi haqqında ilk dəfə 2005-ci ildə Yuan və Qautyer tərəfindən məlumat verildi. Əvvəlcə izoprenin tret-butillitiumla qeyri-polyar həlledicidə (heksanda) anion polimerləşməsiylə yüksək

1,4-mikrostruktura malik və molekul kütləsi $M_w = 5400$ olan polimerlər sintez edildi. Sonra 1,4-mağqalarının qismən epoksidləşdirilməsiylə zəncirlər boyu aktiv mərkəzlərin təsadüfi paylanmasına imkan yaradıldı. Əldə olunan xətti polimer daha sonra daraq-şəkilli arboressent G0 nəsil poliizopren almaq üçün canlı poliizopren zəncirləriylə calaq (qraft) reaksiyasına uğradıldı [58] (şəkil 14).

Funksionallaşdırma və calaq (qraft) tsiklləri G1 və G2 nəsil arboressent polimerlərin əldə edilməsi üçün təkrarlandı. Təəssüf ki, G2 nəsil polimerin reaksiya mühitində çox az həll olması səbəbindən G3 nəsil arboressent polimerin sintezi uğursuz alındı [58]. Müxtəlif nəsil polimerlər əldə

etmək üçün istifadə olunan poliizoprenlər yan-zəncirlərinin molekul kütləsi 5000-ə yaxın olmaqla sintez edildi və daha sonra reaksiya epoksidlərin funksionallaşdırılmasında geniş istifadə olunan calaq (qraft) üsulu ilə aparıldı. Calaq (qraft) məhsulların çıxımı haqqında məlumatlar calaq reaksiyası zamanı hər bir nəsildən müəyyən zaman müddətində analiz üçün nümunələr götürülməklə əldə edilmişdir. Calaq (qraft) məhsulun çıxımını yüksəltmək üçün temperatur və tikilmə mərkəzi miqdarının “canlı” sonluq miqdarına olan nisbəti kimi parametrlər də optimallaşdırılmışdır [58]. Calaq (qraft) məhsul çıxımını artırmaq üçün həmçinin bir neçə reaksiya qabiliyyətli modifikatorlar

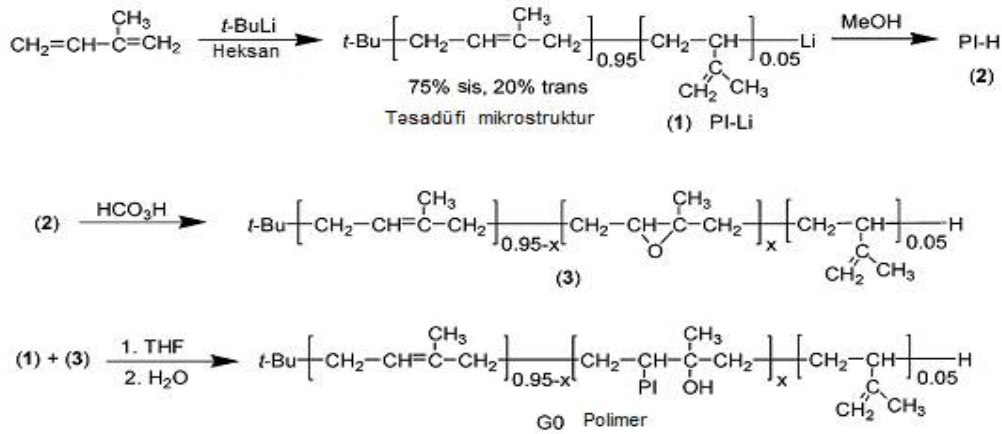
tədqiq edildi. Bunlara müxtəlif şəraitlərdə əlavə olunan N,N,N',N'-tetrametilelendiamin (TMEDA), BF₃, Me₃Al, LiCl və LiBr daxildir. Reaksiyalarda həlledicinin polyarlığının təsiri tetrahydrofurandan (THF) istifadə edilməsiylə yoxlanıldı. Tədqiq edilmiş müxtəlif əlavələr arasında litium duzları kifayət qədər yüksək təsirə malikdirlər. Həm xlorid, həm də bromid duzlarının hər ikisi səmərəli olduqları üçün G0-C3 nəsillərin sintezində reaksiya qabiliyyətli modifikator kimi daha çox LiCl deyil LiBr istifadə olundu. Belə ki, bu seçim əsasən reaksiya mühitində bromidin xloridlə müqayisədə daha yüksək həlledicilik qabiliyyətinə malik olmasına əsaslanırdı [58].



Şəkil 14. Dendrimer-arboressent 1,4-polibutadien hibridlərinin sintezi [57].

1.3.6. Dendriqraft-ulduzvari-daraq polibutadien. 2009-cu ildə Zəng və başqaları tərəfindən arboressent poliizopren sintezinə oxşar olaraq “canlı” anion polimerləşmə və “içinə qraft” üsullarının kombinasiyası ilə ulduzvari-daraq adlanan polimerlər sintez edildi [59] (şəkil 15). Sintez 4-şaxəli ulduzvari polimer substratdan (G0 nəsil olaraq təyin

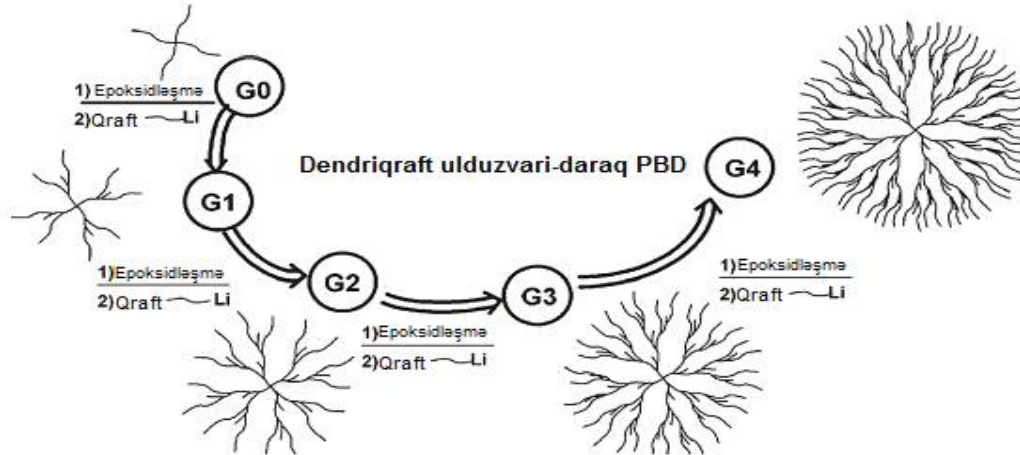
edilib) başlayır, epoksidləşmə reaksiyası ilə funksiyalaşdırılaraq qoşalaşma mərkəzlərinin əmələ gəlməsi təmin edilir və G1 nəsil ulduzvari-daraq polimer almaq üçün “canlı” polibutadienillitium molekulunun yan zəncirləri ilə calaq edilir. Funksionallaşdırılma və calaq tsikllərinin təkrarlanması G2–G4 nəsil artımıyla nəticələnir [59].



Şəkil 15. Daraq-şəkilli arboressent G0 nəsil poliizoprenlərin sintezi [58].

Yüksək miqdarda 1,4-butadien manqaları olan ulduzvari-daraq polibutadien sintez etmək üçün butadienin tsikloheksanda n-butillitiumla “canlı” anion polimerləşməsi başlandı. 4-şaxəli ulduzvari polimer G0 nəsil polibutadien yan zənciri əldə etmək üçün tikici agent kimi SiCl₄ əlavə edilir. Polibutadien yan zəncirlərinin 1,4-manqaları, sonradan calaq (qraft) reaksiyasında iştirak edə bilmələri

üçün, qismən epoksidləşdirilir. Ona görə bu epoksidləşmə də, digər arboressent polimer sintezində olduğu kimi, polimer molekulu boyu tikilmə mərkəzlərinin təsadüfi paylanması ilə xarakterizə edilir. Dendriqraft ulduzvari-daraq şəkilli G1 nəsil polimer “canlı” polibutadienillitiumun funksionallaşdırılmış G0 nəsil polimer ilə tikilməsindən sonra əldə olunur (şəkil 16).



Şəkil 16. Dendriqraft ulduzvari-daraq şəkilli polibutadienin sintezində nəsil artımı [59].

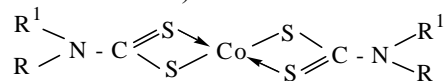
G0-G4 nəsillərdən olan dendriqraft ulduzvari-daraq şəkilli polibutadienlərin sintezi haqqında məlumat verildiyi zaman G1 polimer üçün calaq çıxımı göstəricisi yalnız 66% olaraq göstərilmişdi. Ona görə də digər nəsillərin calaq çıxımı barədə məlumat verilmədi. Bundan əlavə, reaksiyada istifadə edilən polibutadien yan zəncirləri aşağı molekullu kütləsinə malikdilər ($M_n=3000$). Bu cür qısa polibutadien zəncirlərinin sintezi olduqca sadədir və onlar üçün calaq reaksiyaları, adətən, yüksək çıxımla nəticələnir. Lakin bu şərtlər altında belə əldə edilən calaq çıxımı olduqca aşağı olur. Buradan da aydın görünür ki, bu calaq reaksiyaları üçün təklif olunan şəraitlər optimalıqdan uzaqdırlar.

1.3.7. Birbaşa polimerləşmə üsulu ilə bir mərhələdə alınan dendriqraft polibutadienlər. Yüksək şaxəli və dendriqraft polimerlərin alınması üçün yuxarıda təsvir olunan üsullar çox mərhələlidirlər, çətin tapılan və bahalı reagentlərdən istifadəni tələb etdiyi üçün əldə olunan məhsullar da yüksək qiymətləri ilə seçilirlər. Belə bahalı şaxəli polimerlər ancaq çox dar çərçivədə və xüsusi sahələrdə istifadə oluna bilirlər. Daha geniş sahələrdə istifadə olunmaq üçün ucuz və asan əldə olunan şaxəli polibutadienlərin alınma üsullarının işlənilib hazırlanması olduqca aktual olmaqla yanaşı, yüksək elmi əhəmiyyətə malikdir.

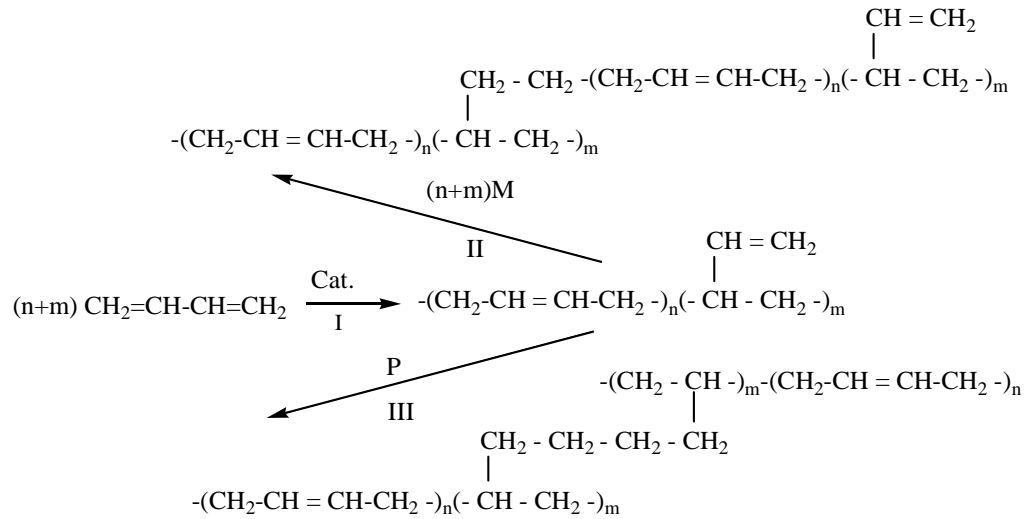
Belə üsullardan biri birbaşa polimerləşmə üsulu ilə bir mərhələli olaraq şaxəli və ya dendriqraft polimerlərin alınmasıdır. Bu sahədə elmi tədqiqatlar AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda uzun müddətdir ki aparılmaqdadır və əldə olunan əsas elmi nəticələr [60-65] işlərində öz əksini tapmışdır. Aşağıda bu elmi nəticələrin qısa xülasəsi verilməkdədir.

Butadienin polimerləşməsi nikel və kobaltın müxtəlif ditiotörəmələrinin (ditiyofosfatların, ditiokarbamatların, ksantogenatların) alüminium üzvi birləşmələrlə reaksiyasından alınan və "katalitik ditiyosistemlər" olaraq adlandırılan katalitik

sistemlər iştirakı ilə aparılmışdır. Məlum olmuşdur ki, nikel tərkibli katalitik ditiyosistemlərin iştirakı ilə molekullu kütləsi 1000-10000 arasında dəyişən xətti maye 1,4-sis polibutadienlər alınır. Kobalt ditiyofosfat və ksantogenat birləşmələri və alkilalüminium qalogenidlər (məs., dietilalüminiumxlorid və s.) iştirakı ilə butadienin polimerləşməsi zamanı yüksək molekullu kütləli, xətti 1,4-sis polibutadienlər əldə olunur. Kobalt ksantogenat və trialkilalüminium tərkibli katalitik ditiyosistemlər yüksək molekullu kütləli, xətti, kristal, sindiotaktik 1,2-polibutadienlərin alınmasına imkan yaradır. Maraqlıdır ki, kobalt ditiokarbamat və alkilalüminium qalogenid tərkibli katalitik sistemlər də yüksək molekullu kütləli polibutadien alınmasına səbəb olsa da, alınan polimer xətti quruluşa malik olmaqla yanaşı 65-70% 1,4-sis mənzəllərindən və 30-35% isə 1,2-mənzəllərindən ibarət olur. Bu tip polibutadienlər butadien-stirol kauçuklarının əvəzedicisi olmaqla şin sənayesində, rezin-texniki məmulatlar istehsalında və eləcə də zərbəyə davamlı polistirollar alınmasında istifadə oluna bilirlər. Xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, yalnız aşağıda kimyəvi formulu verilmiş kobalt ditiokarbamatların (məs., kobalt dietiditiokarbamatın)



(burada, R və R^1 müvafiq olaraq alkil, aril və alkilaril radikallardır) və alkilalüminiumseskvixloridin (məs., $Al_2Et_3Cl_3$) reaksiyasından əldə olunan katalitik ditiyosistem iştirakı ilə yüksək molekullu kütləli və şaxəli (dendriqraft) polibutadien əldə etmək mümkün olmuşdur. Bu polimerin tərkibi 60-80% 1,4-sis və 20-40% 1,2-mənzəllərindən ibarətdir və 1,4-sis+1,2-polibutadien olaraq adlandırılır. Polimerin şaxələnmə indeksi xətti polimerdəki 0.92-0.98-dən fərqli olaraq 0.22-0.75 intervalında olur. Şaxələnməmiş polibutadienin alınmasının mümkün yolları şəkil 17-də göstərilmişdir.



Şəkil 17. 1,4-sis+1,2-polibutadien molekulunda şaxələnmənin əmələ gəlməsi yolları

Müəlliflər tərəfindən [60-65] mənbələrində təklif olunan üsuldən istifadə etməklə bir mərhələdə çox asan və ucuz başa gələn müxtəlif molekul kütləsinə və şaxəliyə malik 1,4-sis+1,2-polibutadienlər əldə etmək mümkün olmuşdur.

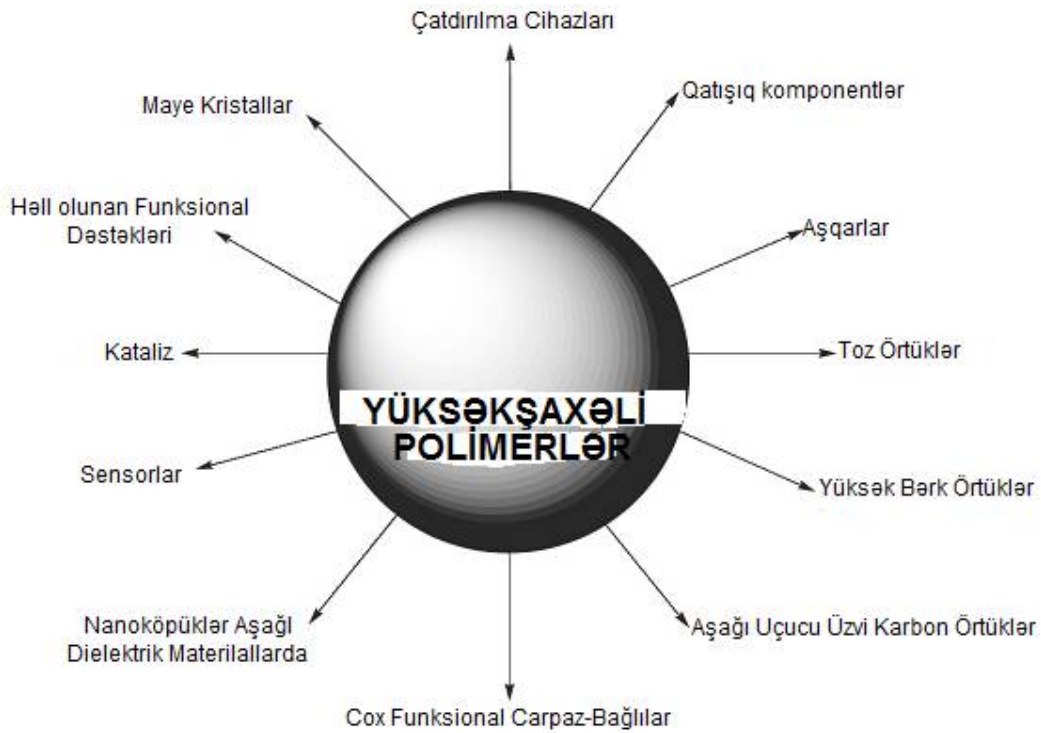
1.4.Yüksək şaxəli və dendriqraft polimerlərin istifadə sahələri. Yüksək şaxəli polimerlərin yeni və özünəməxsus fiziki xassələri onları geniş çeşidli tətbiq sahələrində istifadə üçün ideal namizədlərə çevirir. Yüksək şaxəli polimerlərin istifadə olunduğu ən sadə tətbiq sahələri sxematik olaraq şəkil 18-də göstərilmişdir. Bunlar əksər hallarda nisbətən geniş həcmli tətbiq sahələri hesab olunurlar.

Məlum olduğu kimi, bəzi qətranların istehsalı prosesində ilkin polimerin özlülüyünün azaldılması üçün reaktiv həlledicinin əlavə olunması tələb edilir. Yüksək şaxəli polimerlərin sonradan çarpaz-bağlanmış qruplarla, məsələn, metakril-qrupları ilə, reaktiv funksionallaşdırılması onların çoxfunksiyalı prekursorlar kimi istifadəsinə imkan yaradır. Belə ki, bu birləşmələr aşağı özlülüyə malik olduğu üçün həlledicilərin istifadəsindən imtina edilə bilər [66-68].

Qətranlardan istifadə olunduğu zaman (məsələn, dental kimyada, yığılma (həcmi kiçilməsi) da vacib məsələdir. Yığılmanın aradan qaldırılması üçün mövcud konsepsiyalardan biri yeni “dolaşılıqların” sayını azaltmaq məqsədilə oliqomer makromonomerlərin istifadəsinə əsaslanmışdır. Prekursorlar üçün əlverişli istismar xassələri tələb olunduğu üçün yüksək şaxəli materiallardan istifadə olunması daha doğru seçim hesab edilir [69].

Bir sonrakı potensial tətbiq imkanları polimer qarışıqlarından istifadə olunmasıyla öz inkişafını tapmışdır. Polistirolun yüksək şaxəli polifenilenlərlə qarışıqları əldə olunan son materialların termiki sabitliyini və ərimə özlülüyünü əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırır [70].

Massa və əməkdaşları [71] xətti polikarbonat və yüksək şaxəli aromatik poliefirlərin bir-biri ilə qarışmayan polimer qarışıqları halında belə yüksək gərginlik və sıxılma modulu müşahidə etdilər. Modifikasiya olunmamış polikarbonatla müqayisədə zəifləmiş möhkəmlik və dartılmada qırılma aşkarlandı və daha yüksək Tg müşahidə edildi.



Şəkil 18. Yüksək şaxəli polimerlərin istifadə sahələri.

Daha sonra yüksək şaxəli polimerlər vasitəsilə bəzi sənaye polimerlərinin reoloji modifikasiyası üzrə daha bir neçə elmi iş nəşr edildi [72-77].

Yüksəkşaxəli polimerlərin istifadəsi üzrə digər konsepsiyalar qeyri-xətti optika sahəsində fotorefraktiv materialların istifadəsinə [78, 79] və yaxud da mezogenlərin kovalent rabitəsi vasitəsilə maye-kristal xassələri əldə edilməsinə yönəldildi. Bu halda termotropik və liotropik xassələr müşahidə edildi [67, 70, 80, 81]. Mezogen son-qruplar saxlayan oxşar dendrimerlərin əksinə olaraq aşağı özlülüyə malik geniş nematik fazalar müşahidə edildi [82].

Yüksəkşaxəli molekulların xüsusi xassələri, məsələn, “dolaşılıqların” olmaması və son qrupların miqdarının yüksək olması, aşağı özlülüklü və əlverişli keçid zamanı əldə olunması üçün olduqca perspektivlidir [83].

Nanotexnologiya yüksəkşaxəli materiallar üçün növbəti perspektivli sahədir. Yüksəkşaxəli polimerlər aşağı dielektrik sabitlərinə malik nano məsaməli materialların istehsalında [84] və yaxud müəyyən olunmuş quruluşlu hibrid hissəciklərin (məsələn, bio

minerallaşdırma texnikası) hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

Nəticə etibarilə polimer molekulunda yüksək funksionallığın olması biotibbi və əczaçılıq tədqiqatlarında dəyərli müsbət keyfiyyətdir. Bu sahələrdə, əsasən, dendrimerlər tədqiq olunmaqdadırlar. Lakin müəyyən edilmiş quruluşa malik yüksəkşaxəli polimerlər də nüvə-mağnit tomoqrafiyasında contrast agentlər kimi [85] və yaxud tənzimlənən dərman nəqli üçün əsas komponentlər olaraq [86-93] geniş istifadə olunurlar. Onlar homogen katalizdə [94, 95], həmçinin biokimyəvi bərk fazada aparılan sintezlərdə [96] daşıyıcılar kimi istifadə üçün də perspektivli materiallardır.

Xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, [60-65] mənbələrində təklif olunan üsuldan istifadə etməklə bir mərhələdə əldə olunan müxtəlif molekul kütləsinə və şaxələnməyə malik 1,4-sis+1,2-plibutadienlər şin, rezin-texniki məmulatlar, zərbəyə davamlı polistirollar kimi çoxtonnajlı istehsalarda istifadə olunmaqla yanaşı eyni zamanda xüsusi təmizlikli polimerlər tələb olunan digər istifadə sahələrində də geniş tətbiq oluna

bilərlər. Belə sahələrdən biri də dərman preparatlarının insan orqanizmində tənzimləmə bilən nəqli üçün agent olaraq istifadəsinin mümkünlüyüdür ki, bu tədqiqatların da nəticələri [97] işində verilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Kee R.A., Gauthier M., Tomalia D. A. In: *Dendrimers and Other Dendritic Polymers.* / Fréchet J.M.J., Tomalia D.A. Eds., Wiley, New York, 2001, Chapter 9.
2. Teertstra S.J., Gauthier M. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications / *Prog.Polym.Sci.*, **2004**, 29, p.277.
3. Gauthier M., Möller M. Synthesis of sequence-ordered copolymer. 1. Synthesis of alternating copolymers containing some allyl derivative units. / *Macromolecules*, **1991**, 24, p.4548.
4. Tomalia D.A., Fréchet J.M.J. In: *Dendrimers and Other Dendritic Polymers.* / Fréchet J.M.J., Tomalia D.A. Eds., Wiley, New York, 2001, p.14.
5. Cagin T., Wang G., Martin R., Breen N., Goddard III W. A. AC electrokinetics: applications for nanotechnology / *Nanotechnology*, **2000**, 11, p.77.
6. Cadena L.S., Gauthier M. Phase-Segregated Dendrigraft Copolymer Architectures. / *Polymers*, **2010**, 2, p.596.
7. Tomalia D.A., Fréchet J.M.J. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective. / *J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*, **2002**, 40, p.2719.
8. Tomalia D.A., Hedstrand D.M., Ferritto M.S. Comb-burst dendrimer topology: new macromolecular architecture derived from dendritic grafting. / *Macromolecules*, **1991**, 24, p.1435.
9. Dvornic P.R., Tomalia D.A. Recent advances in dendritic polymers/ *Curr.Opin Colloid Interface Sci.*, **1996**, 1, p.221.
10. Gauthier M. Arborescent polymers and other dendrigraft polymers: A journey into structural diversity/. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, 45, p.3803.
11. Khelfallah N., Gunari N., Fischer K. etc. Micelles Formed by Cylindrical Brush-Coil Block Copolymers. / *Macromol. RapidCommun.*, **2005**, 26, p.1693.
12. Bhattacharya A., Misra B.N. Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications/ *Prog.Polym.Sci.*, **2004**, 29, p.767.
13. Li J., Gauthier M., Teertstra S.J. Synthesis of Arborescent Polystyrene-graft-polyisoprene Copolymers Using Acetylated Substrates. / *Macromolecules*, **2004**, 37, p.795.
14. Rempp P., Franta E., Herz J.E. Macromolecular engineering by anionic methods. / *Adv.Polym.Sci.*, **1988**, 86, p.145.
15. Kim Y.H. Hyperbranched polymers 10 years after. / *J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*, **1998**, 36, p.1685.
16. Gauthier M., Möller M., Burchard W. Structural rigidity control in arborescent graft polymers. / *Macromol.Symp.*, **1994**, 77, p.43.
17. Kee R.A., Gauthier M. Arborescent polystyrene-graft-poly(*tert*-butyl methacrylate) copolymers: Synthesis and enhanced polyelectrolyte effect in solution. / *J.Polym.Sci. Part A: Polym.Chem.*, **2008**, 46, p.2335.
18. Webster O. Living Polymerization Methods. / *Science*, **1991**, 251, p.887.
19. Schulz G.O., Milkovich R. Graft polymers with macromonomers. I. Synthesis from methacrylate-terminated polystyrene. / *J.Appl.Polym.Sci.*, **1982**, 27, p.4773.
20. Szwarc M., Levy M., Milkovich R. Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers. / *J.Am. Chem.Soc.*, **1956**, 78, p.2656.
21. Matyjaszewski K., Miller P.J., Pyun J. etc. S. Synthesis and Characterization of Star Polymers with Varying Arm Number, Length, and Composition from Organic and Hybrid Inorganic/Organic Multifunctional Initiators. / *Macromolecules*, **1999**, 32, p.6526.
22. Hild G., Kohler A., Rempp P. Synthesis of ring-shaped macromolecules. / *Eur. Polym. J.*, **1980**, 16, p.525.

23. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H. Synthesis of Block Copolymers. / *Adv.Polym.Sci.*, **2005**, 189, p.1.
24. Anderson B.C., Andrews D.G., Arthur Jr. etc. Anionic polymerization of methacrylates. Novel functional polymers and copolymers. / *Macromolecules*, **1981**, 14, p.1599.
25. Varshney S.K., Hautekeer P.J., Fayt R. etc. Anionic polymerization of (meth)acrylic monomers. 4. Effect of lithium salts as ligands on the "living" polymerization of methyl methacrylate using monofunctional initiators. / *Macromolecules*, **1990**, 23, p.2618.
26. Reetz M.T., Knauf T., Minet U., Bingel C. Metal-free Carbanion Salts as Initiators for the Anionic Polymerization of Acrylic and Methacrylic Acid Esters. / *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p.1373.
27. Lautenschlaeger F. Alkylene Sulfide Polymerizations. / *J.Macromol.Sci. Chem.*, 1972, A6, p.1089.
28. Bigdelli E., Lenz R. W. Polymerization of α,α -Disubstituted β -Propiolactones and Lactams. 14. Substituent, Solvent, and Counterion Effects in the Anionic Polymerization of Lactones. / *Macromolecules*, **1978**, 11, p.493.
29. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. / Cornell Univ., Ithaca, NY, 1953, p.57-61.
30. Saam J.C., Gordon D.J., Lindsey S. Block Copolymers of Polydimethylsiloxane and Polystyrene. / *Macromolecules*, **1970**, 3, p.1.
31. Teertstra S.J., Gauthier M. Viscoelastic Properties of Arborescent Polystyrene-graft-polyisoprene Copolymers. / *Macromolecules*, **2007**, 40, p.1657.
32. Odian G. *Principles of polymerization*/ 3rd ed.: Wiley, New York, 1991, p.629.
33. Young N.R., Quirk P.R., Fetters J.L. Anionic polymerizations of non-polar monomers involving lithium. / *Adv.Polym.Sci.*, **1984**, 56, p.1.
34. Selman C.M., Hsieh H.L. Effect of aggregate size on alkyl lithium initiated polymerizations. / *Polym. Lett.*, **1971**, 9, p.219.
35. Quirk R.D., McFay D. Solvation of polymeric organolithium compounds. Stoichiometry and heats of interaction of N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine (TMEDA) with poly(styryl)lithium and poly(isoprenyl)lithium. / *J.Polym.Sci.Polym.Chem.*, **1981**, 19, p.1445.
36. Garton A., Bywater S. Anionic Polymerization of Butadiene in Tetrahydrofuran. I. Isomerization of Polybutadienyl Salts. / *Macromolecules*, 1975, 8, p.694.
37. Bywater S., Worsfold D.J., Hollingsworth G. Structure of Oligomeric Polybutadienyl-lithium and Polybutadiene. / *Macromolecules*, 1972, 5, p.389.
38. Lachance P., Worsfold D.J. Stereostructure of oligomeric polyisoprenyllithium in tetrahydrofuran. / *J.Polym.Sci.Polym.Chem.*, **1973**, 11, p.2295.
39. Bywater S., Worsfold D.J. Charge distribution in substituted allyl-alkali metal compounds by ^{13}C NMR. / *J.Organometal.Chem.*, **1978**, 159, p.229.
40. Worsfold D.J., Bywater S. Lithium Alkyl Initiated Polymerization of Isoprene. Effect of Cis/Trans Isomerization of Organolithium Compounds on Polymer Microstructure. / *Macromolecules*, **1978**, 11, p.582.
41. Morton M., Sanderson R.D., Sakata R., Falvo L.A. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Propagating Chain End in the Organolithium Polymerization of Dienes. II. Isoprene and 2,3-Dimethylbutadiene in Hydrocarbon Solvents. / *Macromolecules*, **1973**, 6, p.186.
42. Morton M., Sanderson R.D., Sakata R. Structure of the propagating chain end in the organolithium polymerization of dienes. / *J.Polym.Sci.Part B: Polym.Letters*, **1971**, 9, p.61.
43. Suzuki T., Tsuji Y., Takegami Y. Microstructure of Poly(1-phenylbutadiene) Prepared by Anionic Initiators. / *Macromolecules*, **1978**, 11, p.639.
44. Yuki H., Okamoto Y., Takano H. Anionic Polymerization of 2,3-Dimethylbutadiene. / *Polymer J.*, **1971**, 2, p.663.
45. Nasirov F.A. Bifunctional nickel- or cobalt-containing catalyst-stabilizers for polybutadiene production and stabilization. (Part 1) Polymerization of butadiene with nickel- or cobalt-containing catalytic dithiosystems. Kinetic study and molecular mass- stereoregularity correlation. / *Iranian Polymer Journal*, 12 (3), **2003**, p.217-235.
46. Nasirov F.A. Development of Scientific Foundation for Creation of Bifunctional Catalytic Dithiosystems for Preparation and Stabilization of Polybutadienes. / Dissertation Prof. Doctor of Chemistry, Baku, IPCP of Azerbaijan Academy of Sciences, 1983, p.202 (rus.).
47. Azizov A.G., Nasirov F.A., Aliyev V.S. About interrelation between molecular weight and microstructure of polybutadienes, received on cis-regulated catalytic systems. /

- Vysokomolek.Soyedineniya, V (A) 29, 2, 1987, p.388-392 (rus.).
48. Azizov A.G., Nasirov F.A., Gadjiyev R.K., etc. Interrelation between molecular weight and microstructure of polybutadienes, received on cobalt-containing catalytic systems. / *Vysokomolek. Soyedineniya*, V (A) 32, 1990, p.1150-1156 (rus.).
49. Azizov A.G. Effect of Ligands and Weak Metall-Ligand Interactions in the Catalysis of Oligomerization and Polymerisation Processes. / Dissertation Prof. Doctor of Chemistry, Baku, ICA of Azerbaijan Academy of Sciences, 1983, p.56 (rus.).
50. Graves F.D. In: *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*/ 11th Ed., Vol. 1, Kent J.A. Editor, Springer: New York, 2007, p.690.
51. Hadjichristidis N., Roovers J. Synthesis and solution properties of linear, four-branched, and six-branched star polyisoprenes. / *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1974**, 12, p.2521.
52. Toporowski M. P., Roovers J. Synthesis and properties of eighteen-arm polybutadienes. / *J. Polym.Sci.Polym.Chem.*, **1986**, 24, p.3009.
53. Roovers J., Bywater S. Preparation and Characterization of Four-Branched Star Polystyrene. / *Macromolecules*, 1972, 5, p.384.
54. Hadjichristidis N., Fetters L.J. The Unperturbed Dimension-Temperature Coefficient for trans-Polyisoprene. / *Macromolecules*, 1980, 13, p.191.
55. Roovers J., Zhou L., Toporowski M.P., Zwan M., etc. Regular star polymers with 64 and 128 arms. Models for polymeric micelles. / *Macromolecules*, 1993, 26, p.4324.
56. Hempenius A.M., Michelberger W., Möller M. Arborescent Graft Polybutadienes. / *Macromolecules*, 1997, 30, p.5602.
57. Munam A., Gauthier M. Synthesis of 1,4-Polybutadiene Dendrimer–Arborescent Polymer Hybrids./ *Macromolecules*, 2010, 43, p.3672.
58. Yuan Z., Gauthier M. Synthesis of Arborescent Isoprene Homopolymers. / *Macromolecules*, 2005, 38, p.4124.
59. Zhang H., Li Y., Zhang C., Li Z., Li X., Wang Y. Synthesis of Dendrigrift Star–Comb Polybutadienes by Anionic Polymerization and Grafting-onto Methodology. / *Macromolecules*, 2009, 42, p.5073.
60. Azərbaycan Respublikası patenti No İ 20110059, 28.06.2011 (prioritet 29.04.2009). Şaxələnmiş polybutadienlərin alınma üsulu. / Nəsirov F.Ə., Novruzova F.M., Ahyari Ş.H., Əzizov A.H., Canıbəyov N.F.
61. Nasirov F.A., Akhyari Ş.H., Novruzova F.M., Azizov A.H., Janıbayov N.F. Synthesis and study of hyperbranched polybutadiene polyblock copolymers. / XXII National Chemistry Congress, 6-10 September, 2009, Magosa, N.Cyprus.
62. Əxyari Ş.H., Nəsirov F.Ə., Novruzova F.M., Canıbəyov N.F. Şaxələnmiş polibutadienlərin sintezi və istifadə sahələrinin araşdırılması. / VII Bakı Beynəlxalq Məmmədaliyev Konfransının Materialları, 2009, 29 sentyabr-2 oktyabr, Bakı, Azərbaycan, s.268-269.
63. Akhyari Sh., Nasirov F., Erbay E., Azizov A., Janıbayov N. Synthesis and investigation of branched polybutadienes received by using catalytic dithiosystems Cobalt-DTC+Alkylaluminumdichloride. / Materials of VIII International Mamedaliyev Conference, 3-6 October, 2012, Baku, Azerbaijan, p.78.
64. Akhyari Sh., Nasirov F., Erbay E., Azizov A. H., Janıbayov N. F. Hyperbranched 1,4-cis+1,2-polybutadiene synthesis by using new catalytic dithiosystems. / Third International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, 1-4 September, 2013, Tbilisi, Georgia, p.25.
65. Akhyari Sh., Nasirov F., Erbay E., Azizov A.H., Janıbayov N.F. Synthesis of hyperbranched 1,4-cis + 1,2-polybutadiene by using cobalt dithiocarbamate + alkylaluminumchloride catalytic dithiosystems. / Materials of International Russian-Azerbaijani Symposium on “Catalysis in the solving of problems of petro chemistry and petro refinery”, 17-19 September, Sankt-Petersburg, Russia, p.49.
66. Johansson M., Malmstrom E., Hult A. Synthesis, characterization, and curing of hyperbranched allyl ether–maleate functional ester resins. / *J.Polym.Sci.Pol.Chem.*, **1993**, 31, p.619-624.
67. Sunder A., Quincy M. F., Mülhaupt R., Frey H. Hyperbranched Polyether Polyols with Liquid Crystalline Properties./ *Angew. Chem.Int.Edit.*, **1999**, 38, p.2928-2930.
68. Shi W., Raanby B. A New Type of Radiation Curable Polyester. / *J.Photopolym. Sci.Technol.*, **1996**, 9, 173.
69. Nicholson J., Anstice M. The development of modified glassionomer cements for dentistry. / *Trends.Polym.Sci.*, **1994**, 2, p.272.
70. Kim Y.H., Webster O.W. Hyperbranched polyphenylenes. / *Macromolecules*, **1992**, 25, p.5561-5572.

71. Massa D.J., Shriner K.A., Turner S.R., Voit B.I. Novel Blends of Hyperbranched Polyesters and Linear Polymers. / *Macromolecules*, **1995**, 28, p.3214-3220.
72. Sendjarevic I., McHugh A.J. Effects of Molecular Variables and Architecture on the Rheological Behavior of Dendritic Polymers. / *Macromolecules*, **2000**, 33, p.590-596.
73. Gopala A., Wu H. Xu J., Heiden P. Investigation of readily processable thermoplastic-toughened thermosets:IV. BMIs toughened with hyperbranched polyester. / *J.Appl.Polym.Sci.*, **1999**, 71, p.1809-1817.
74. Heinemann J., Walter P., Mäder D., etc. Branched In *Metalorganic Catalysis for Synthesis and Polymerization*/ Kaminsky W., Ed.: Berlin, 1999; Vol. 1.
75. Schmaljohann D., Potschke P., Hassler R., etc. Blends of Amphiphilic, Hyperbranched Polyesters and Different Polyolefins. / *Macromolecules*, **1999**, 32, p.6333-6339.
76. Wu H., Xu J., Liu Y., Heiden P. Investigation of readily processable thermoplastic-toughened thermosets. V. Epoxy resin toughened with hyperbranched polyester./ *J.Appl.Polym.Sci.*, **1999**, 72, p.151-163.
77. Xu J., Wu H., Mills O.P., Heiden P.A. A morphological investigation of thermosets toughened with novel thermoplastics. I. Bismaleimide modified with hyperbranched polyester./ *J.Appl.Polym.Sci.*, **1999**, 72, p.1065-1076.
78. Zhang Y.D., Wang L.M., Wada T., Sasabe H. One-pot synthesis of a new hyperbranched polyester containing 3,6-di-acceptor-substituted carbazole chromophores for nonlinear optics./ *Macromol.Chem.Physic*, **1996**, 197, p.667-676.
79. Zhang Y.D., Wang L.M., Wada T., Sasabe H. Synthesis and characterization of novel hyperbranched polymer with dipole carbazole moieties for multifunctional materials./ *J.Polym.Sci.Pol.Chem.*, **1996**, 34, p.1359-1363.
80. Percec V. Molecular design of novel liquid crystalline polymers with complex architecture: Macrocyclics and dendrimers./ *Pure Appl.Chem.*, **1995**, 67, p.2031.
81. Percec V., Chu P.W., Ungar G., Zhou J.P. Rational Design of the First Nonspherical Dendrimer Which Displays Calamitic Nematic and Smectic Thermotropic Liquid Crystalline Phases./ *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, 117, p.11441-11454.
82. Neuner I.Th. Hyperbranched Lactone Copolymers By Enzyme Catalysis: Synthesis, Characterization And Preparation Of Structured Polymer Networks./ Ph.D Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, Mainz, Germany, 2005, 139 p.
83. Knischka R., Lutz P.J., Sunder A., Müllhaupt R., Frey H. Functional Poly(ethylene oxide) Multiarm Star Polymers: Core-First Synthesis Using Hyperbranched Polyglycerol Initiators. / *Macromolecules*, **2000**, 33, p.315-320.
84. Piotti M.E., Rivera F., Bond R., Hawker C.J., Fréchet J.M.J. Synthesis and Catalytic Activity of Unimolecular Dendritic Reverse Micelles with "Internal" Functional Groups. / *J.Am.Chem.Soc.*, **1999**, 121, p.9471.
85. Misselwitz B., Schmitt-Willich H., Ebert W., Frenzel T., Weinmann H.J. Pharmacokinetics of Gadomer-17, a new dendritic magnetic resonance contrast agent/ *MAGMA* (2001).
86. Uhrich K. Hyperbranched polymers for drug delivery. / *Trends Polym. Sci.*, **1997**, 5, p.388-393.
87. Waite, CL; Sparks, SM, Uhrich, KE; Roth, CM "Acetylation of PAMAM Dendrimers for Delivery of siRNA to Cancer Cells", *BMC Biotechnology*, **9**, 38 (2009).
88. Uhrich, KE "Hyperbranched Polymeric Micelles for Encapsulation and Delivery of Hydrophobic Molecules"US Patent 6,328,988 B1 (issued 12/11/01).
89. Uhrich, KE and Tian, L "Amphiphilic Star-like Macromolecules for Drug Delivery"; US Patent 7,262,221 B2 (issued 08/28/07).
90. Uhrich, KE; Rosario-Melendez, R "Slow-degrading Polymers for Undelayed and Sustained Drug Delivery"/ US Patent 8,741,317 (issued 06/03/14).
91. Liu H., Joshi N., Uhrich K.E. Synthesis of Hyperbranched Polymers for Drug Delivery. / *PolymerPreprints (AmericanChemicalSociety, Division of PolymerChemistry)*, **1996**, 37, p.147.
92. Liu H., Uhrich K.E. Hyperbranched Polymeric Micelles: Drug Encapsulation, Release and Polymer Degradation. / *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **1997**, 38, p.582.
93. Uhrich K.E., Cannizzaro S.M., Langer R.S., Shakesheff K.M. Polymeric systems for controlled drug release. / *Chem.Rev.*, **1999**, 99, p.3181.
94. Knapen J.W.J., van der Made A.W., de Wilde J.C., Leeuwen P.W.N.M. Wijkens P., Grove D.M., van Koten G. Homogeneous catalysts based on silane dendrimers functionalized

- with aryl-nickel(II) complexes. / *Nature*, **1994**, 372, p.659.
95. Schlenk C., Kleij A.W., Frey H., van Koten G. Macromolecular-Multisite Catalysts Obtained by Grafting Diaminoaryl Palladium(ii) Complexes onto a Hyperbranched-Polytrialkylsilane Support. / *Angew.Chem.Int.Edit*, **2000**, 39, p.3445-3447.
96. Hollfelder F., Kirby A.J., Tawfik D.S. Efficient Catalysis of Proton Transfer by Synzymes./ *J.Am.Chem.Soc.*, **1997**, 119, p.9578.
97. Saboktakin M.R., Akhyari Sh., Nasirov F. Synthesis and characterization of modified starch/polybutadiene as novel transdermal drug delivery system. / *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 69, 442-446.

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ (ДЕНДРИГРАФТ, АРБОРЕССЕНТ), ПОЛУЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Ш.Х.Ахъяри, Ф.А.Насиров, Н.Ф.Джанибеков

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

В обзоре впервые собраны и критически анализированы литературные материалы последних исследований по методам получения и областей использования разветвленных полимеров, особенно дендриграфтных (арборессентных) полидиенов. По уникальности структуры и свойств, а также различных областей использования разветвленные полимеры оказываются в центре внимания многих исследователей. Полимеры такого типа синтезируются методами “живой” ионной полимеризации или реакцией прививки (графта) и основываются на образовании новых поколений (разветвлений) в молекуле полимера. Разветвленные (дендриграфтные, арборессентные) полимеры могут быть синтезированы с помощью таких методов прививки, как “прививка изнутри”, “прививка во-внутрь” и “прививка через (насквозь)”. Несмотря на высокую молекулярную массу, их вязкость оказывается меньше или же сравнима со своими линейными аналогами. Поэтому синтез таких разветвленных полимеров является очень важным также и с технологической точки зрения.

Ключевые слова: *разветвленные-дендриграфтные-арборессентные полидиены, “живая” ионная полимеризация, реакции прививки (графта).*

BRANCHED POLYMERS (DENDRIGRAFT, ARBORESCENT), PRODUCTION AND RANGE OF APPLICATION

Sh.H.Akhyari, F.A.Nasirov, N.F.Janibayov

Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
 Khojali av., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az

The review is based on critically analyzed literary materials of the results of the latest studies on the methods of obtaining and using branched polymers, especially the dendrigraft (arborescent) polydienes. Unique structure and properties, as well as various ranges of application of branched polymers make them very attractive for various researchers. Polymers of this type are synthesized by means of “living” ionic polymerization or grafting reactions based on formation of new generations (branches) in the molecule of polymer. Branched (dendrigraft, arborescent) polymers can be synthesized by means of grafting methods, such as “grafting from inside”, “grafting inside” and “grafting through”. Branched polymers have viscosities comparable or lower than the linear ones even despite their very high molecular weight. Therefore, synthesis of these branched polymers are very important from technological point of view.

Keywords: *branched-dendrigraft-arborescent polydienes, “living” ionic polymerisation, grafting reactions*

Redaksiyaya daxil olub 14.02.2015.