

UOT 541.64

DİVİNİL KAUÇUKUNUN OKSİDLƏŞMƏ XLORFOSFORLAŞMA REAKSİYASININ QANUNAUYYUNLUQLARI

R.M.Alosmanov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: r_alosmanov@rambler.ru

Məqalə polimerlərin fosfor (III) xloridlə oksigen iştirakında oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının qanunauyğunluqları haqqında ədəbiyyat məlumatlarının icmalına həsr olunmuşdur. Məqalədə həm müəllif, həm də digər tədqiqatçıların divinil sintetik kauçuku və onların kiçikmolekullu analoglarının oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasına aid elmi ədəbiyyatda çap olunmuş işləri təhlil olunur.

Açar sözlər: divinil kauçuku, oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası

Elm və texnikanın müasir inkişaf səviyyəsi tədqiqatçıların qarşısında yeni nəsil polimer materialların yaradılması məsələsini qoyur. Hal-hazırda polimerlərə mexaniki möhkəmlik, elastiklik və aqressiv mühitlərə qarşı davamlılıq kimi kimyəvi və ya fiziki-mexaniki xassələrin verilməsi kifayət etmir və çox zaman xassələrini istismar prosesində istiqamətli şəkildə dəyişən polimer materialların yaradılması tələb olunur. Temperatur, pH kimi ətraf mühit parametrlərinin dəyişməsinə, eləcə də ətraf mühitdə müəyyən qatılıqlı kimyəvi və ya bioloji aktiv birləşmələrin meydana çıxmasına cavab olaraq öz xassələrini əks əlaqə mexanizmi üzrə dəyişmək qabiliyyətinə malik olan polifunksional polimerlər belə materiallardandır. Polifunksional polimerlərin sintezi eyni zamanda iqtisadi cəhətdən səmərəli, texnoloji baxımdan da əlverişli olmalıdır. Bütün bu tələblərə ucuz neft-kimya məhsulları əsasında sənaye miqyasında istehsal olunan polimerlərin kimyəvi modifikasiya məhsulları cavab verir. Belə məhsullar sənayenin müxtəlif sahələrində flokulyant, koagulyant, sorbent, ayırıcı membran və s. kimi tətbiq oluna bilər.

Makromolekulunda C-Cl və P-Cl rabitəli qruplar olan modifikatların alınmasını təmin

edən xlorlaşma və oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyaları «yumşaq» sintez şəraiti və məhsulların tətbiqinin çoxşaxəliliyi ilə seçilir. Polimerlərin xlorlaşma və oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyalarının əsas qanunauyğunluqları bir sıra işlərdə ümumiləşdirilmişdir [1-8]. Uyğun monoqrafiya və icmalların analizinə görə xlorlaşma reaksiyası poliolefin, polidien və onların kiçikmolekullu analogları üçün kifayət qədər ətraflı öyrənilmiş halda, oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası sahəsində aparılan tədqiqatlar ancaq poliolefinləri əhatə edir və əsasən sintez edilmiş modifikatların xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Beləliklə, polimerlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının əlavə tədqiqat və izahatlara ehtiyacı olan cəhətləri vardır.

İcmal məqalədə divinil sintetik kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının əsas qanunauyğunluqları və alınan modifikatların sorbsiya xassələrinin öyrənilməsinə dair tədqiqat işlərinin xülasəsi verilmişdir. Ətraflı təhlil üçün kiçikmolekullu üzvi birləşmələrin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının qanunauyğunluqlarının bəzi müddəaları da nəzərdən keçirilmişdir.

1. Polimerlərin və onların kiçikmolekullu analoglarının oksidləşdirici xlorfosforlaşma reaksiyası

Oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası praktiki olaraq eyni zamanda Soborovski L.Z., Zinovyev Y.M., Enqlin M.A. [9] və Kleyton Y., Censen U. [10] tərəfindən fosfor-üzvi birləşmələrin yeni sintez üsulu kimi təklif olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, oksigen və yaxud ha-

vanı parafin və ya tsikloparafin karbohidrogenlərinin fosfor 3-xloridlə qarışığından keçirdikdə uyğun alkilfosfinildixloridlər, fosforoksixlorid və hidrogen xlorid əmələ gəlir (reaksiya 1).



Oksigen olmayan mühitdə eyni şəraitdə karbohidrogenlərin fosfor 3-xlorid, eləcə də fosforoksixloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyası baş vermir.

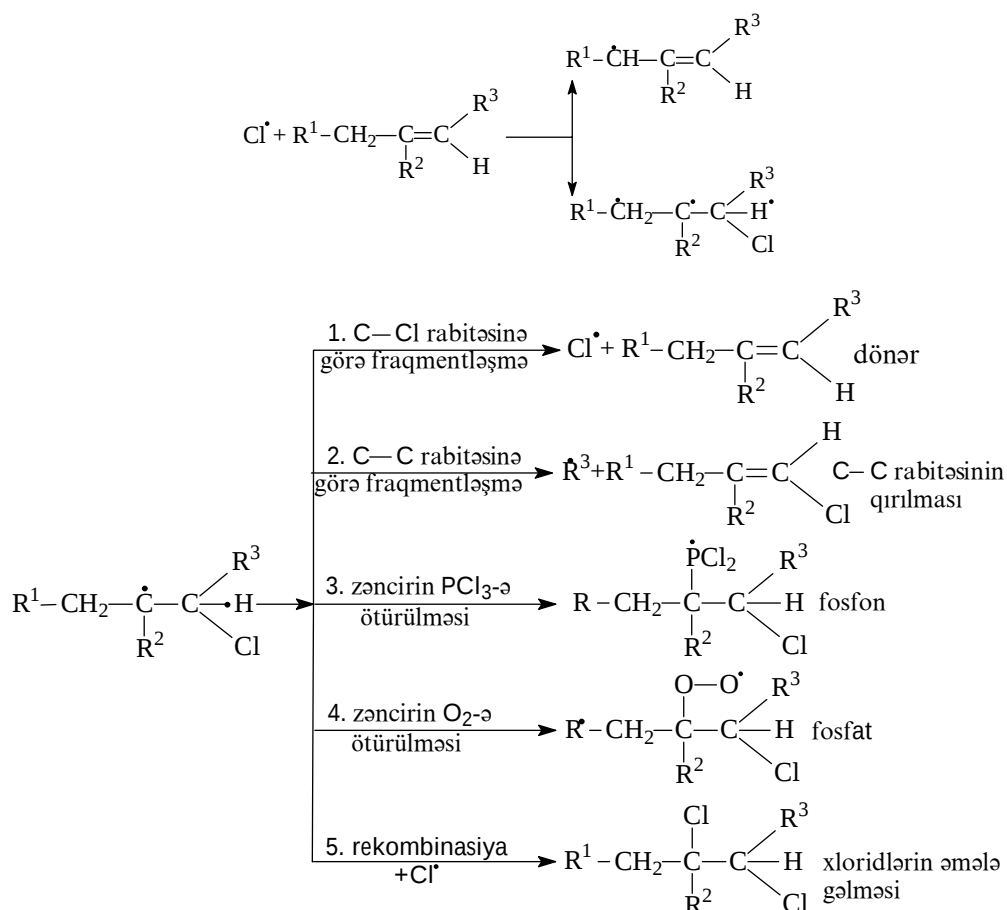
Sonralar bu reaksiya müxtəlif üzvi birləşmələr üçün də geniş şəkildə öyrənilmişdir. Keçən əsrin 50-60-cı illərində bu istiqamətdə aparılmış tədqiqatlar bir sıra monoqrafiya və icmallarda ətraflı şərh olunmuşdur [11-13]. Tədqiqatçılara görə oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası karbohidrogenlərin element törəmələrinin sintezində tətbiq olunan digər proseslərə (halogenləşmə, sulfohalogenləşmə) xas bəzi xüsusiyyətlərə malikdir. Məsələn, parafin karbohidrogenlərinin oksidləşmə xlorfosforlaşması nəticəsində alınan izomerlərin propan, butan və izobutan misalında müəyyən olunmuş nisbəti [14] xlorlaşmada müşahidə olunan izomerlərin nisbəti ilə [4] eynidir. Beləliklə, oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası zəncirvari prosesdir və zəncirin daşıyıcısı xlor radikalıdır. Xlor radikalının əmələgəlmə mexanizmi bu günə kimi açıq qalsa da oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının sərbəst radikal mexanizmi üzrə xlorun mühitdəki uyğun birləşmələrə təsir etməsi ilə başlanması fikri öz qüvvəsindədir [15,16].

70-ci illərə qədər karbohidrogenlərin PCl_3 və O_2 ilə qarşılıqlı təsiri alkilfosfonidixloridlərin (P-C rabitəsi) yaranması ilə nəticələnən əlverişli reaksiya hesab olunur, fosfatların isə ancaq oksigenin yüksək təzyiqində əlavə məhsul kimi alınması göstərilirdi. Fosfatların alınması reaksiya zamanı alınmış spirtlə fosforoksixlorid arasındakı heterolitik reaksiya ilə izah edilirdi. Bu fikrə görə alkoksiradikal alkandan hidrogeni qopardır, ancaq reaksiya məhsulundakı izomerlərin paylanması alkoksiradikalların hidrogen qoparması ilə müşayiət olunan reaksiyalarda izomerlərin paylanmasından fərqlənir [11].

70-ci illərdən başlayaraq tədqiqatçılar müxtəlif karbohidrogenlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma məhsullarının dəqiq analizi ilə müəyyən etmişlər ki, oksigeni reaksiya mühitinə atmosfer təzyiqi altında verməklə karbohidrogen və əvəzedicilərin təbiətindən asılı olaraq fosfatlar əsas məhsullardan biri kimi müəyyən miqdarda alınır. n-propilxlorid və bromiddən uyğun olaraq 10 və 14%, izopropilbromiddən 53%-ə qədər, allilxloriddən 81, allilbromiddən 97, propiləndən 8, etiləndən 17, trans-diflüoretiləndən 21, vinilxloriddən 45,

trans-flüorxloretiləndən 69, metilakrilatdan 71, trans-dixloretiləndən 89, akrilnitrildən 95.5% fosfatların alınması müəyyənləşdirilmişdir. Tədqiqatçılar fosfatların alınmasını aralıq körpü radikalının yaranması ilə izah edirlər. Fosfatların xloridlərlə müqayisədə bromidlərdən miqdarı baxımdan daha çox alınmasının səbəbi isə brom atomunun xlorə nisbətən daha simmetrik və stabil körpü radikalları əmələ gətirməsilə izah olunur. Reaksiya məhsullarında fosfon və fosfat birləşmələrin alınması alkenlərdəki əvəzedicilərin elektron təsiri ilə əlaqələndirilir. Belə ki, donor xarakterli əvəzedicilər olduqda reaksiya məhsullarında fosfon, akseptor xarakterli əvəzedicilər olduqda isə fosfatlar üstünlük təşkil edir [17]. Bütün bu nəticələr reaksiyanın homolitik mexanizmlə getməsinə izah edir və uyğun monoqrafiyalarda toplanmışdır [18,19].

İonin və əməkdaşları tərəfindən doymamış karbohidrogenlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının ümumi qanunauyğunluqları allil-, vinil- və propargil-halogenidlər misalında onların quruluşundan asılı olaraq öyrənilmişdir [20]. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya nəticəsində fosfon və fosfat quruluşlu məhsulların nisbəti reaksiyanın regio-, xemo-selektivliyi və doymamış rabitələrdəki əvəzedicilərin xarakterindən asılı olaraq selektivlikdən kənaraçıxma ilə təyin olunur. Alkenlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının xemo-selektivlik məsələsinə ümumi yanaşma müəlliflər tərəfindən sonrakı işdə təklif edilmişdir [21]. Belə ki, reaksiyanın xemoistiqaməti, yəni P-C, P-O-C rabitəsinin yaranması ilə və yaxud xlorlaşma istiqamətində getməsi əsasən başlanğıc mərhələdə xlor atomunun ikiqat rabitəyə təsiri ilə əmələ gələn radikal-adduktun polyarlıq xassələri ilə təyin olunur. Radikal-adduktdakı əvəzedicilərin sterik təsiri ikinci dərəcəlidir. Müəyyən edilmişdir ki, nukleofil xarakterli radikal-addukt əmələ gətirən donor əvəzedicili alkenlər P-C rabitəli birləşmələr əmələ gətirməyə daha meyllidir. Elektrofil radikal-addukt əmələ gətirən akseptor əvəzedicili alkenlər isə elektrofil xarakterli PCl_3 -lə reaksiyaya girmirlər. Nəticədə ya P-O-C rabitəli birləşmə əmələ gəlir, ya da radikal-addukt fragmentasiya və rekombinasiyaya məruz qalır. Simmetrik molekul birləşmələrlə reaksiya çox çətinliklə və əsasən xlorlaşma və ya əvəzetmə fosfoxlorlaşma istiqamətində gedir (Sxem 1).



Sxem 1. Alkenlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının ümumi qanunauyğunluğu

[15] işində müəlliflər bu qanunauyğunluğu məqsədyönlü sintez üçün tətbiq etmişdilər. Belə ki, propenoilxloridin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası ilə yüksək çıxımla fosfoyenolpiruvat alınmışdır. Reaksiyanın yüksək xemo- və regiosektivliyi ilkin birləşmə kimi propenoilxlorid götürməklə təmin olunur (alınan məhsul fosfat quruluşludur).

Polimerlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası da karbohidrogenlərdə olduğu kimi onların fosfor 3-xlorid və oksigen ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən bir sıra olefin polimerlərinin (polietilen (PE), polipropilen (PP), poliizobutilen (PIB), polivinilasetat (PVA), polibutilen (PB), etilen-vinilasetat, etilen-propilen sopolimeri və s.) oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası aparılmış və reaksiya məhsullarının həllolma və yanma qabiliyyəti, termiki davamlılığı, fiziki-mexaniki və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir [7]. Polimerlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma məhsullarının kimyəvi quruluşu Fedtke tərəfindən aparılmış, tədqiqatlarda etilen-vinilasetat sopolimeri misalında ^1H NMR-spektroskopiya metodu ilə öyrənilmişdir [22].

Müəllif tərəfindən fosforsaxlayan qrupların fosfon tipli olduğu müəyyənəndirilmişdir. Bu işlərin xülasəsi [6-8] icmallarında verilmişdir.

Son illər aparılan bir sıra tədqiqatlarda [23-26] qeyri-polyar polimer təbəqələrin PCl_3 -lə qaz fazada kimyəvi modifikasiyası polimerlərin elektret halının stabilliyinin artırılması üsulu kimi tədqiq olunur. Müəyyən edilmişdir ki, belə modifikasiyada fosforsaxlayan qruplar polimerin səth makromolekullarına düzülərək energetik tələ rolunu oynayır və elektret yükünü tutmaq qabiliyyətinə malikdirlər.

[27] işində analoji yanaşma ancaq təbəqələrə deyil, həm də yüksək təzyiqli PE (YTPE) əsaslı lifli materiallara tətbiq olunur. Materialların modifikasiyasında molekulyar təbəqələşmə metodu prinsiplərinə əsaslanan kimyəvi nanotexnologiya üsulu tətbiq olunur [28,29]. İQ-spektroskopiya tədqiqatları modifikasiya zamanı YTPE səthində kifayət qədər dəyişikliklərin baş verməsini təsdiqləyir. Belə ki, alınmış nümunələrdə fosforlu birləşmələr üçün xarakterik olan udulma zolaqları (1000 sm^{-1} –P–O rabitəsinin valent rəqsləri; 1160 sm^{-1} –P=O rabitəsinin deformasiya rəqsləri) meydana çıxır. Bundan

başqa C=C rabitəsinə uyğun valent rəqsləri yeni əvəzedici ilə əlaqədar olaraq 1650 sm⁻¹-də, əvəz olunmuş PE-dəki C-H rabitələrinin deformasiya rəqsləri isə 1450 sm⁻¹-də qeyd olunur. Bu nümunələrdə fosforun miqdarı ~0.4% təşkil edir. Aparılan kimyəvi-analitik və spetrokopik tədqiqatlarda modifikasiya nəticəsində PE-də –CH₂–CH(PCl₂)–CH₂–, –CH₂–CHCl–CH(PCl₂)–CH₂–, –CH₂–CH(POCl₂)–CH₂–, –CH₂–CHCl–CH(POCl₂)–CH₂– tipli fosforsaxlayan

fragmentlərin yaranması ehtimal olunur. Bu fragmentlər polimerin səthindəki molekulyar mütəhərrikliyi zəiflədir. Nəticədə materialın termostabilliyi yüksəlir. Belə ki, bütün istilik effektləri 20-90 vahid yüksək temperatur sahəsinə doğru sürüşür.

Beləliklə, oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının əsas qanunauyğunluqları kiçikmolekullu üzvi birləşmələr üçün ətraflı öyrənilədiyi halda polimerlər üçün məhduddur.

2. Divinil sintetik kauçukunun PCl₃-lə oksigen iştirakında oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının tədqiqi

Polidienlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası ilk dəfə BDU-nun Kimya fakültəsinin «Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası» kafedrasının əməkdaşları tərəfindən divinil sintetik kauçuku (DSK) misalında öyrənilmişdir [30,31]. Müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya ekzotermikdir, HCl-un ayrılması ilə gedir və mühitin heterogenləşməsilə müşayiət olunur. Nəticədə heç bir üzvi həlledicidə, qeyri-üzvi əsas və turşu məhlullarında həll olmayan məhsul alınır. Müəlliflər tərəfindən bu istiqamətdə aparılmış işlərin xülasəsi aşağıda verilmişdir.

Reaksiyanın qanunauyğunluqlarının tədqiqi üçün ilk növbədə PCl₃-ün və polimerin miqdarı, oksigenin sürəti, mühitin temperaturu və reaksiya müddətinin modifikatda fosforun miqdarına təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, polimerə nisbətən PCl₃-ün 10 dəfə artıq götürülməsi, bu miqdarın reaksiya qarışığına hissə-hissə əlavə edilməsi, oksigenin mühitə 7 l/saat sürətlə verilməsi, reaksiyanın nisbətən aşağı temperaturda (0÷30°C) 20 saata qədər aparılması modifikatda fosforun miqdarını artırır. Digər tərəfdən xlorfosforlaşma zamanı polimerin qatılığının 0.05÷1.3 mol/l

intervalında dəyişməsi reaksiyaya əhəmiyyətli təsir göstərmir. Bu nəticələrə görə reaksiyanın limitləşdirici mərhələsi oksigenin mühitdə həll olan miqdarıdır və bu miqdarın artmasına səbəb olan faktorlar modifikatda fosforun miqdarını da artırır. Qeyd etmək lazımdır ki, temperaturun artması ilə oksigenin mühitdə həll olan miqdarı azaldığı üçün sonrakı tədqiqatlarda reaksiya otaq temperaturunda aparılmışdır [30,31].

Bütün faktorların təsirini birlikdə nəzərə almaqla modifikatda fosforun daha çox miqdarını və polimerin fosfoxlorlaşmış modifikata yüksək çevrilmə sürətini təmin edən şəraiti müəyyən etmək məqsədi ilə reaksiya «çoxfaktorlu təcrübənin planlaşdırılması» üsulu ilə tədqiq edilmişdir [32]. 2⁴ tipli «tamfaktorlu təcrübə» planına uyğun olaraq tərtib edilmiş planlaşdırma matrisasına PCl₃-ün miqdarı (z₁), polimerin miqdarı (z₂), oksigenin sürəti (z₃) və reaksiya müddəti (z₄) daxil edilmişdir. Bu faktorların təsirləri nəzərə alınmaqla qurulmuş riyazi modelin reqressiya tənliklərinin statistik təhlilindən modifikatda fosforun miqdarı (P) və polimerin fosfoxlorlaşmış modifikata çevrilmə sürəti (g) üçün aşağıdakı tənliklər alınmışdır:

$$Y(P) = -0.0078 + 14.25 \cdot z_1 + 0.127 \cdot z_2 + 0.0021 \cdot z_3 + 0.295 \cdot z_4 - 0.0232 \cdot z_1 \cdot z_3 - 0.092 \cdot z_1 \cdot z_4 \quad (2)$$

$$Y(g) = 0.954 + 1.396 \cdot z_1 - 0.007 \cdot z_2 + 0.000224 \cdot z_3 - 0.0646 \cdot z_4 + 0.0342 \cdot z_1 \cdot z_2 - 0.00109 \cdot z_1 \cdot z_3 + 0.0566 \cdot z_1 \cdot z_4 \quad (3)$$

Bu reqressiya tənlikləri əsasında yazılmış avtomatlaşdırılmış proqram modulundan istifadə etməklə DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının aşağıdakı optimal şəraiti müəyyən

edilmişdir: $m_{\text{PCl}_3} = 0.605 \text{ q}$; $m_{\text{DSK}} = 0.74 \text{ q}$;

$g_{\text{O}_2} = 31.25 \text{ l/saat}$; $\tau_{\text{reaksiya}} = 19.75 \text{ saat}$. Bu şəraitdə ~1 saatdan sonra mühit heterogenləşir [33].

2.1. Reaksiyanın NMR spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiqi

DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşması tikilmə reaksiyası ilə müşayiət olunduğundan əvvəlcə aşağı dərəcədə çevrilmə məhsullarının (mühitin heterogenləşməsinə qədər) ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spektroskopiyaya metodları ilə analizinin

nəticələri nəzərdən keçirilmişdir. [34] işinə əsasən müxtəlif zaman fasilələrində reaksiya mühitindən götürülmüş fosfoxlorlaşmış polimer nümunələrdə (FXP-1; FXP-2 və FXP-3) fragmentlərin tapılmış kimyəvi sürüşmələri 1 və

2-ci cədvəllərdə verilmişdir.

Cədvəl 1. Nümunələrin ^1H NMR spektrlərinin nəticələri

Nümunə	İlkin polimer və nümunələrdə alifatik protonların rezonans sahələrinin ikiqat rabitə protonlarının rezonans sahələrinə olan nisbəti	İlkin polimer ilə müqayisədə yeni yaranan siqnalların kimyəvi sürüşmələri, m.b.h.	Kimyəvi sürüşmələrə uyğun qruplar
İlkin polimer	2	-	-
FXP-1	2	~2.3	>CH-
FXP-2	2.8	~2.3	>CH-
FXP-3	3.4	~2.3	>CH-
		~2.8	>CH-P
		~4.1 və 4.5	>CH-Cl
		~4.8	>CH-O

Cədvəl 2. FXP-3 nümunəsinin ^{13}C və ^{31}P -NMR spektrlərinin nəticələri

Spektrlərin parametrləri	İlkin polimer ilə müqayisədə yeni yaranan siqnalların kimyəvi sürüşmələri, m.b.h.	Kimyəvi sürüşmələrə uyğun qruplar
^{13}C -NMR	~43	>CH-POCl ₂
	~57-63	>CHCl
	~78-87	>CH-O-POCl ₂ ; >CHOH; >CHO-
^{31}P -NMR	~49.5-51.5	>CH-POCl ₂
	~7.5-8.0	>CH-O-POCl ₂

1-ci cədvəldən göründüyü kimi ^1H NMR spektrlərinin nəticələrinə görə reaksiyanın başlanğıcında götürülən nümunədə alifatik protonların rezonans sahələrinin ikiqat rabitə protonlarının rezonans sahələrinə olan nisbəti ilkin polimerdə olduğu kimidir. Bununla yanaşı nümunələrin spektrində CH protonlarına xas olan əlavə siqnal da (kimyəvi sürüşmə ~ 2.3 m.b.h.) vardır. Nisbətən dərin çevrilmələrdə bu nisbət ~2.8-ə, sonra isə ~3.4-ə qədər artır, yəni reaksiya π -rabitəsinə görə α -vəziyyətdə olan hidrogen atomlarının əvəzlənməsi, həm də π -rabitəsinə birləşmə ilə başlayır və əsasən ikiqat rabitəyə birləşmə ilə davam edir. Digər tərəfdən FXP-3 nümunəsində >CH-P (~2.8 m.b.h.), >CH-Cl (~4.1 və 4.5 m.b.h.) və CH-O (~4.8 m.b.h.) fraqmentləri də vardır.

Qeyd olunan fraqmentlərin mövcudluğu nümunənin ^{13}C və ^{31}P -NMR spektrlərinin nəticələrində də öz təsdiqini tapır (Cədvəl 2).

[34] işinə əsasən FXP-3 nümunəsinin ^{31}P -NMR spektrində 2 cür fosforil- və fosfonildixlorid qrupları vardır. Bu qrupların siqnallarının bir-birindən eninə görə fərqlənməsini əsas götürərək onların müxtəlif mütəhərrikli qruplara aid olduğunu demək olar. Bu isə reaksiyanın başlanğıcından etibarən fosforil- və fosfonildixlorid qrupları həm mütəhərrikliyi az olan tikilmənin yanında, həm də polimerin daha mütəhərrik hissəsində olduğunu göstərir. Beləliklə, oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasında kimyəvi modifikasiya və tikilmə reaksiyaları prosesin başlanğıcından etibarən paralel olaraq gedir.

2.2. Fosfoxlorlaşmış divinil sintetik kauçukunun hidroliz məhsulunun quruluşunun tədqiqi

Mühitin heterogenləşməsindən sonra reaksiyanın gedişini öyrənmək məqsədi ilə fosfoxlorlaşmış DSK-nın hidroliz məhsulu olan polimer turşuların (TFP) quruluşu tədqiq edilmişdir. Tədqiqatın gedişində bərk fazada ^1H , ^{13}C və ^{31}P NMR və İQ-spektroskopiya metodları, potensiometrik titrləmə, mikroskopik

tədqiqatlar, termoqravimetriya və diferensial-termiki analiz üsullarının nəticələrindən istifadə olunmuşdur.

Bərk fazada NMR spektroskopiya metodu ilə aparılmış tədqiqatların nəticələri 3-cü cədvəldə toplanmışdır [35].

Cədvəl 3. TFP polimerinin bərk fazada çəkilmiş ^1H , ^{13}C və ^{31}P -spektrlərinin nəticələri

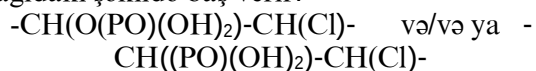
Spektrlərin parametrləri	İlkin polimer ilə müqayisədə yeni yaranan siqnalların kimyəvi sürüşmələri, m.b.h.	Kimyəvi sürüşmələrə uyğun qruplar
$^1\text{H-NMR}$	~ 3.7	$>\text{CHOH}$, $>\text{CHCl}$
$^{13}\text{C-NMR}$	$\sim 76-84$	$>\text{CH-O-PO}_3\text{H}_2$, $>\text{CHOH}$, $>\text{CHO}$
	~ 64	$>\text{CHCl}$
	$\sim 40-45$	$>\text{CHPO}_3\text{H}_2$
$^{31}\text{P-NMR}$	~ 30 ; 25	$>\text{CHPO}_3\text{H}_2$
	~ -1.5 ; ~ -0.1	$>\text{CH-O-PO}_3\text{H}_2$

Cədvəldən göründüyü kimi fosfoxlorlaşmış polimerdəki P-Cl rabitələri hidrolizə məruz qalmış, fosfonil- və fosforildixlorid qrupları uyğun olaraq fosfon və fosfat qruplarına keçmişdir.

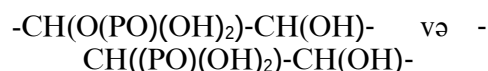
[35] işinə əsasən ^1H və ^{13}C -spektrlərinin ətraflı analizinə görə tikilmələr polimerin alifatik sahəsində, yəni ikiqat rabitəyə birləşmə sahəsindədir, alınmış maddə tərkibinə və quruluşuna (amorf) görə nizamlı deyil və onun bütün quruluş vahidləri çox aşağı mütəhərrikiyə malikdirlər. Ehtimal etmək olar ki, otaq temperaturu polimerin şüşələnmə temperaturundan aşağıdır və polimerdə tikilmələrin miqdarı çoxdur. ^{13}C nüvəsində NMR spektrlərinin də analizi nəticəsində ehtimal etmək olar ki, tikilməyə daxil olmuş karbon atomlarının bilavasitə yaxınlığında fosfat və fosfon qrupları olur. Bu halda $>\text{CHPO}_3\text{H}_2$ qrupunun $>\text{CH-O-PO}_3\text{H}_2$ qrupunun miqdarına olan nisbəti 5:3 nisbəti kimidir. $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopiya metodunun nəticələrinə görə bu spektrdə də $>\text{CHPO}_3\text{H}_2$ qrupunu xarakterizə edən ~ 30 m.b.h. enli siqnalı, həm də $>\text{CH-O-PO}_3\text{H}_2$ qrupuna uyğun $\sim 0 - -1.5$ m.b.h. sahələrində siqnallar müşahidə olunur. Spektrdə bilavasitə tikilmənin qonşuluğunda olan (~ 1.5 m.b.h. siqnalı) fosfat qruplarından başqa polimerin daha mütəhərrik hissələrində olan fosfat qruplarına uyğun (~ -0.1 m.b.h.) siqnallar da vardır. Analoji olaraq $>\text{CHPO}_3\text{H}_2$ qrupuna uyğun ~ 30 m.b.h. siqnalı daha mütəhərrik qrupu, əsas siqnala «çiyin» kimi müşahidə olunan ~ 25 m.b.h. siqnalı tikilmənin bilavasitə yaxınlığında olan daha məhdud mütəhərrikiyə malik qrupa aid etmək olar.

NMR spektrlərin nəticələrinə görə TFP polimerinin quruluşunun aşağıdakı kimi olması müəyyənləşdirilmişdir [35]:

1. Hər 10 polimer manqasında 1-2 birləşmə aşağıdakı şəkildə baş verir:



2. 1-ci nəticədə qeyd olunmuş fraqmentlərlə yanaşı hər 10 polimer zvenosuna 2-3 aşağıdakı birləşmə xarakterikdir:



3. Hər 10 polimer manqasında bir tikilmə reaksiyası da mümkündür.

İQ-spektrinin analizində əsas diqqət $\text{P}=\text{O}$, P-OH və OH qruplarının valent və deformasiya rəqslərinə uyğun tezliklərə yönəlmişdir. $1200-1150 \text{ sm}^{-1}$ udulması hidrogen rabitəsində olan $\text{P}=\text{O}$ rabitəsinin valent rəqsləridir. Zolağın müəyyən qədər enli olması müxtəlif qüvvəli hidrogen rabitələrinə əsaslanan ayrı-ayrı zolaqların üst-üstə düşməsinə göstərir. Spektrdə $-\text{PO}(\text{OH})_2$ qruplarındakı OH qrupunun valent rəqslərinə uyğun zolaqlar 2361 və 2339 sm^{-1} -də müşahidə olunur. 3398 və 2857 sm^{-1} tezliyindəki zolaqlar isə bu qrupların möhkəm hidrogen rabitəsində olmasını göstərir. C-O-P rabitəsinə uyğun 1150 sm^{-1} -dəki zolaq isə $-\text{PO}(\text{OH})_2$ qrupunun əsas zəncirə həm də oksigen vasitəsilə birləşdiyini sübut edir [36].

Potensiometrik titrləmə üsulu ilə aparılmış tədqiqatlara görə TFP polimeri ikiəsaslı turşulara müvafiq olaraq iki mərhələdə dissosiasiya edir [37,38]. Alınmış nəticələr əsasında polimerlər üçün modifikasiya olunmuş Henderson-Hasselbax tənliyini tətbiq etməklə funksional qrupların ionlaşma sabitləri hesablanmışdır: $\text{pK}_1 = 4.4$ (titrlənən qrup $\text{OH}_{(1)}$); $\text{pK}_2 = 8.64$ (titrlənən qrup $\text{OH}_{(2)}$). Ədəbiyyat məlumatlarına görə fosfon və fosfat qruplu polimerlərin funksional qruplarının şərti ionlaşma sabitləri $2.1-4.9$ və $6.7-9.7$ intervalında dəyişir [39].

DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının aparılma şəraiti, reaksiyanın gedişi və alınan modifikatdakı P-Cl rabitəsinin sonrakı modifikasiyası TFP polimerinin müxtəlif məsamə ilə alınmasını təmin edir. Bu səbəbdən polimerin səthi və həcmnin quruluşu skanedici elektron mikroskopunda öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya məhsulu müxtəlif ölçülü məsamələrə, yəni mikro-, mezo- və makroməsamələrə malikdir. Fərqli ölçülərə malik məsamələrin yaranmasını məsamələrdən CCl_4 -ün və xlorfosforlaşma reaksiyası, eləcə də P-Cl-un hidrolizi zamanı əmələ gəlmiş HCl-un

çıxması ilə izah etmək olar. TFP polimerində məsələlərin ölçüləri civə porometrik üsulu ilə də tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, ən kiçik ölçülü məsələlər 0.3 nm-dir [40-46].

TFP polimeri üçün termiki davamlılıq və destruksiyanın kinetik parametrləri arqon mühitində çəkilmiş TQ, DTQ və DTA əyriyinə görə təyin edilmişdir. Müxtəlif temperatur intervalları üçün termiki parçalanmanın aktivləşmə enerjisi (E_a) və tərtibi (n) alınan

nəticələrin «Thermokinetics NETZSCH-Geratebau» proqram təminatından istifadə etməklə hesablanmışdır. Kinetik analiz proqram alqoritmi əsasında reqresiya qiymətlərinin ədədlərin miqdarının avtomatik optimallaşdırılması üçün uyğunlaşdırılmış Prins-Dormand formulunu tətbiq etməklə 5-ci dərəcədən Runqe-Kutta metodunun köməyi ilə hesablanması durur [47]. Nəticələr 4-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 4. İlk polimerin və fosfoxlorlaşmış DSK-nın hidroliz məhsulunun termiki destruksiyanın kinetik parametrləri

Nümunə	İstilik effekti	Temperatur intervalı, °C	Kinetik parametrlər		Proses
			n	E_a , kkal/mol	
DSK	-	-	1.0	47.7	-
TFP	endo	40-160	1.4	8.8	həllədicinin və suyun desorbsiyası
	endo ekzo	160-240 240-300	0.3	42.2	Hidrat suyun kənarlaşdırılması, anhidridləşmə
	ekzo və endopiklər	>300	0.5	38.1	matrisanın destruksiyası, yenidən qruplaşma, defosforlaşma

Cədvəldə verilənlərdən göründüyü kimi birinci sahədə (160°C temperatura qədər) baş verən kütlə itkisi endoeffektlə müşayiət olunur və polimerdən həllədicinin, eləcə də suyun ayrılmasının nəticəsidir. Bu sahə üçün hesablanmış aktivləşmə enerjisinin qiyməti də qeyd olunan prosesə uyğundur ($E_a=8.8$ kkal/mol; $n=1.4$).

İkinci sahə kütlə itkisinə görə 160-330°C temperatur intervalını əhatə edir. DTA əyrisindən 160-230°C temperatur intervalında bir prosesin, 230-330°C temperatur intervalında isə ikinci prosesin baş verməsi görünür. Birinci proses endoeffektlə, ikinci proses isə ekzoeffektlə müşayiət olunur. Bu proseslər polimerin susuzlaşması (hidrat suyun kənarlaşması, anhidridləşmə) və defosforlaşmasıdır. Ümumi interval, yəni hər iki prosesin cəmi üçün hesablanmış aktivləşmə enerjisi 42.2 kkal/mol, reaksiyanın tərtibi isə 0.3-dir.

Üçüncü sahə kütlə itkisinə görə 330°C temperaturdan böyük qiymətləri əhatə edir. DTA əyrisində isə bu sahə üçün təxminən 3-4 istilik effekti görünür. Bu effektlərin hər birinin ekzotermik xarakterli olması eyni tip prosesin baş verməsini sübut edir. Bu zaman polimer matrisanın destruksiyası baş verir. DTA əyri-

sində müxtəlif ekzoeffektlər isə fərqli rabitələrin qırılmasının nəticəsidir. Proseslər üçün hesablanmış ümumi aktivləşmə enerjisi 38.1 kkal/mol; reaksiyanın tərtibi isə 0.5-dir.

Bu nəticələr ilk polimerin (DSK) termiki destruksiya parametrləri ilə müqayisə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, DSK-nın termiki destruksiya reaksiyası 1-ci tərtiblə baş verir, prosesin aktivləşmə enerjisi isə 47.7 kkal/mol-dur. Qeyd etmək lazımdır ki, ədəbiyyat məlumatlarına görə [48] polibutadienin termiki destruksiyanın aktivləşmə enerjisi 62.0 kkal/mol-dur.

Termiki destruksiyaya dair tədqiqatlar da DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası zamanı polimerin kimyəvi çevrilməsilə yanaşı, həm də tikilmə reaksiyasının getdiyini göstərir. Digər tərəfdən alınan polimerlərdə fosfon və fosfat qrupların da olduğu aydınlaşır.

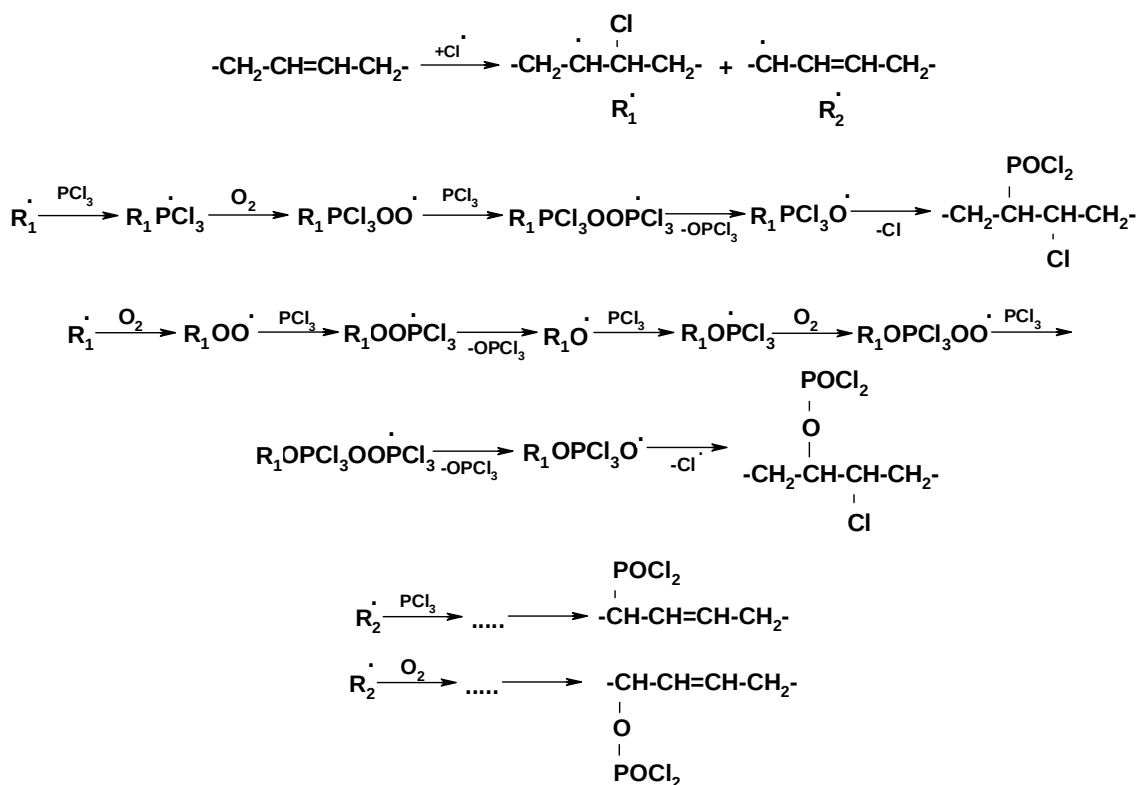
Bu mülahizələr nəticələrin oxşar polimerlərin (oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası ilə fosfoxlorlaşdırılmış PE, sulfo- və fosfon qruplu polimer sorbentlər) termiki destruksiyasına dair bir sıra ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisədə də təsdiqlənmişdir [27, 49, 50].

2.3 DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının mexanizmi

DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasına ^1H , ^{13}C və ^{31}P NMR-spektroskopiya metodu ilə nəzarət və alınmış modifikatın hidroliz məhsulunun quruluşunun ətraflı tədqiqi nəticəsində reaksiyanın aşağıdakı mexanizm üzrə getməsi müəyyənləşdirilmişdir (Sxem 2).

2-ci sxemə görə reaksiya məhsullarında fosfonil və ya fosforil qruplu məqəllərin olması reaksiyanın başlanğıcında yaranmış xlor radikalının polimerə təsiri hesabına yaranmış R_1 və R_2 radikallarının əvvəlcə PCl_3 -ün, yoxsa oksigenin təsirinə məruz qalmasından asılıdır [35]. Bu radikalların enerjisi və elektron paylanması kvant-kimyəvi üsulla hesablanmışdır. Hesablamalar poluempirik AM1 və RM3 metodları ilə aparılmışdır. Bu zaman bütün valent elektronları nəzərə alınmaqla Hartri-Fokun məhdud (UHF) və qeyri-məhdud (RHF) yanaşmaları tətbiq olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, xlor radikalının divinil məqəlləri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı onun ikiqat rabitəyə birləşməsi hesabına yaranan radikalın effektiv yükü -0.132 , ikiqat rabitəyə görə α -vəziyyətdə olan hidrogen atomlarının əvəz olunması hesabına yaranan radikalın yükü -0.111 -dir [51]. Göründüyü kimi reaksiyanın başlanğıcında alınmış R_2 radikalı R_1 radikalına nisbətən stabildir. Ümimilikdə isə hər iki radikal mənfi yükə malikdir və onların PCl_3 -ün təsirinə məruz qalması daha ehtimallıdır. Digər tərəfdən reaksiyanın tədqiqi və sintez olunmuş polimerin ətraflı analizi DSK-nın molekullarının simmetrik olmasına baxmayaraq onun olefinlərdən fərqli olaraq çox asanlıqla reaksiyaya daxil olması, poliolefinlərdən fərqli olaraq isə həm fosfon, həm də fosfat qruplarının alınması ilə getməsi müəyyənləşdirilmişdir.



Sxem 2. DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının mexanizmi

Bütün bu məsələləri aşağıdakı kimi izah etmək olar:

1. Reaksiyanın başlanğıcında yaranan makroradikalların əvvəlcə oksigenin və ya PCl_3 -ün təsirinə məruz qalması polyarlıq nəzəriyyəsi çərçivəsində izah oluna bilər və bu radikalların stabilliyi ilə əlaqədardır. Belə ki, nisbətən stabil radikal əsasən oksigenin təsirinə məruz qalır, ancaq PCl_3 -ün təsirinə məruz qalması da

tamamilə inkar olunmur.

2. Digər tərəfdən kiçikmolekullu modeldən yüksəkmolekullu birləşmələrə keçdikcə, yəni modelin mürəkkəbləşməsi və zəncirin uzanması regio- və xemoselektivliyə birmənalı təsir etmir. Bu halda reaksiyanın gedində prosesə konformasiya çevrilmələri də öz təsirini göstərir.

3. Sintez olunmuş polimerdə funksional

qrupların paylanması əsas götürərək divinil kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşması reaksiyasına makromolekul yaxınlığında

kiçikmolekullu reagentin lokal qatılıq effektinin təsiri də müəyyənləşdirilmişdir.

2.4 Fosfoxlorlaşmış DSK-nın kimyəvi çevrilmələri

DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası nəticəsində sintez olunmuş fosfonil-, fosforildixlorid qruplu polimerlərin aktiv P-Cl rabitələrində dietilamin, trietilamin, mono-etanolamin, dietanolamin, 4-aminoantipirinlə kimyəvi çevrilmələr aparılaraq uyğun polifunksional polimerlər alınmış, onların quruluşu İQ spektroskopiya, skanerləşdirici elektron mikroskopu, potensiometrik titrləmə, lüminessent və element analiz metodları ilə tədqiq edilmişdir [38, 40-53]. Müəyyən olunmuşdur ki, amin fraqmentlərinin təsiri

birinci hidroksil qrupundan hidrogenin ayrılması nisbətən asanlaşır. Sintez olunmuş polimerlər mikro-, mezo-, makroməsaməli olub məsələlərin paylanmasına görə qeyri-bircinsdirlər.

Polifunksional polimerlərin praktiki istifadə imkanları öyrənilərək müəyyən olunmuşdur ki, bu polimerlər müxtəlif ağır metal ionları, fenol və onun törəmələrinin sorbenti kimi, eləcə də yarımkəçirici və maqnit xassəli polimer nanokompozitlərin hazırlanmasında tətbiq oluna bilərlər [52-67].

ƏDƏBİYYAT

1. Плате Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия. 1977. 256 с.
2. Плате Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях. М.: Наука. 2008. 380 с.
3. Plate N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions: Peculiarities, Theory and Experimental Approaches. Chichester: John Wiley & Sons. 1995. 438 p.
4. Əzizov A.Ə. Poliolefinlərin və onların kiçikmolekullu analoqlarının xlorfosforlaşmasının qanunauyğunluqları //Azərbaycan kimya jurnalı. 2003. №1. S. 68-73.
5. Məhərrəmov A.M., Əzizov A.Ə. Polimerlərin xlorlaşmasının qanunauyğunluqları. Bakı.: BDU. 2003. 108 s.
6. Хардин А.П., Тужиков О.И., Бондаренко С.Н. Фосфорилирование карбоцепных полимеров. // Усп. химии. 1983. №7. С. 1173-1195.
7. Əzizov A.Ə. Polimerlərin oksigen iştirakı ilə PCl_3 -lə fosfoxlorlaşması. // Kim. probl. jurn. 2003. №2. S. 51-57.
8. Фосфорсодержащие полимеры. Успехи в области синтеза элементо-органических полимеров. / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука. 1988. С. 88.
9. Соборовский Л.З., Зиновьев Ю.М., Энглин М.А. Образование фосфор-углеродной связи в сопряженной реакции углеводородов треххлористого фосфора и кислорода. // ДАН СССР. 1949. № 2. С.293-295.
10. Clayton J., Jensen W. Reaction of Paraffin Hydrocarbons with Phosphorus Trichloride and Oxygen to Produce Alkanephosphonylchlorides. // JACS. 1948. No11. P.3880-3882.
11. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. Пер с англ. М.: Мир. 1971. 403 с.
12. Зиновьев Ю.М., Соборовский Л.З. Окислительное хлорфосфонирование углеводородов и их производных. // РИМИОС. 1970. №21. С.6-40.
13. Хадсон Р. Структура и механизм реакции фосфорорганических соединений. М.: Мир. 1967. 361 с.
14. Geiseler G., Asinger F., Fedtke M. Über die Substitutionsverhältnisse bei der Chlorphosphonylierung der Paraffinkohlenwasserstoffe. // Chem. Ber. 1960. N 4. P.765-774.
15. Патент РФ. 2043358. 1995. Гуревич И.Е., Догадина А.В., Ионин Б.И. Способ получения фосфоенолпирувата.
16. Григорьев Е.В., Сагинова Л.Г. 3,5-диарил-1,2оксатиолан-2оксиды в реакции с трихлоридом фосфора. // Вест. МГУ. Химия. 2006. №3. С.223-

- 225.
17. Ефанов В.А., Догадина А.В., Ионин Б.И. Окислительное хлорфосфорилирование аллильных галогенидов. // ЖОХ. 1976. №6. С.1416-1417.
18. Левин Я.А., Воркунова Е.И. Гомолитическая химия фосфора. М.: Наука. 1978. 320 с.
19. Рахимов А.И. Синтез фосфор-органических соединений. Гомолитические реакции. М.: Химия. 1985. 248 с.
20. Ефанов В.А., Догадина А.В., Ионин Б.И. и др. Фотоиницированные и кислород-иницированные реакции галогенидов фосфора с алкенами и алкинами. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Ленинград. 1982. С. 267-272.
21. Шведова Ю.И., Белых О.А., А.В. Догадина и др. Хлорфосфорилирование алкенов. // ЖОХ. 1992. №3. С. 593-600.
22. Fedtke M., Sperhache R., Keller F. NMR-Untersuchungen an phosphonylierten Athylen-Vinylazetat-Copolymere. // Plaste Kautsch. 1977. V.24. No 2. p.92-94.
23. Рычков А.А., Малыгин А.А., Трифонов С.А. Влияние химического модифицирование поверхности политетрафторэтилена на его электретные свойства. // ЖПХ. 2004. № 2. С. 280-284.
24. Рычков А.А., Рычков Д.А., Трифонов С.А. Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью. // Изв. РГПУ: Естественные и точные науки. 2004. № 4. С. 122-134.
25. Рычков А.А., Гороховатский Ю.А., Рычков Д.А. Электретный эффект в неполярных фторполимерах с фосфорсодержащими наноструктурами на поверхности. // Матер. Техн. Инстр. 2005. №3. С. 74-78
26. Рычков А.А., Гороховатский Ю.А., Рычков Д.А. Электретные материалы на основе неполярных полимеров с поверхностными фосфорсодержащими наноструктурами. // Персп. Матер. 2006. №2. С.19-25.
27. Рычков А.А., Рычков Д.А., Трифонов С.А. Стабильность электретного заряда в пленках и волокнитах полиэтилена, модифицированных парами трихлорида фосфора. // Изв. РГПУ: Естественные и точные науки. 2007. №38. С.89-97.
28. Малыгин А.А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения. // ЖПХ. 1996. №10. С.1585-1593.
29. Малыгин А.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания. // Рос. нанотехн. 2007. №3-4. С. 87-100.
30. Азизов А.А., Алоسمанов Р.М., Меликова А.Я. и др. Фосфохлорирование полибутадиена фосфор (III) хлоридом в присутствии кислорода. // Хим. и хим. техн. 2003. №6. С.25-27.
31. Əzizov A.Ə., Rəhimov R.A., Alosmanov R.M. və b. Fosforturşu qruplu $-OP(OH)_2$ sorbentlərin alınma üsulu. Patent İ 2005 0142
32. Черноруцкий И.Г. Методы оптимизации в теории управления. П.: Питер. 2004. 101 с.
33. Алоسمанов Р.М., Азизов А.А., Буният-заде И.А. и др. Исследование реакции окислительного хлорфосфорилирования синтетического дивинильного каучука под действием PCl_3 в присутствии кислорода методом планирования эксперимента. // Мол. Учён. 2012. №1. С. 59-63.
34. Меликова А.Я., Алоسمанов Р.М., Азизов А.А. и др. Исследование строения фосфохлорированного полибутадиена методом ЯМР- 1H , ^{13}C , ^{31}P . // Проц. нефтехим. нефтепер. 2006. №2. С. 99-103.
35. Алоسمанов Р.М., Азизов А.А., Маггеррамов А.М. ЯМР-спектроскопическое исследование фосфорсодержащего полимерного сорбента. // ЖОХ.. 2011. №7. С. 1129-1131.
36. Alosmanov R.M., Məlikova A.Y., Əzizov A.Ə. və b. Polibutadienin oksidləşmə xlorfosforlaşması məhsullarının infraqırmızı spektroskopiya

- metodu ilə tədqiqi. // AMEA-nın məruzələri. 2006. № 3-4. S. 95-101.
37. Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M. et al. Acid base and sorption properties of phosphorus containing polymeric sorbent // Mat. Res. 2010. No5. P. 414-418.
38. Алоسمанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. и др. Исследование кислотно-основных свойств фосфорсодержащего полимерного сорбента на основе полибутадиена. // Хим. и хим. техн. 2008. №2. С.121-123.
39. Лейкин Ю.А., Ротайчик Р. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов. // Итоги науки: Хим. и техн. ВМС. 1971. №3. С.86-137.
40. Магерамов А.М., Гамбаров Д.Г., Алоسمанов Р.М. и др. Синтез полимеров с ионогенными группами и исследование их сорбционных свойств. // II Междунар. симпоз. «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» Краснодар. 2005. С. 207-208.
41. Магерамов А.М., Алоسمанов Р.М., Мамедов Г.Г. и др. Новые фосфорсодержащие полимеры на основе полибутадиена и изучение их сорбционных свойств. // III Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Фагран. 2006. С. 845-847.
42. Магерамов А.М., Гаджиева Х.Ф., Алоسمанов Р.М. и др. Окислительное хлорфосфорилирование полибутадиена и древесных опилок. // XVIII Менд. съезд по прикл. и общ. хим. Москва. 2007. С.315.
43. Алоسمанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. и др. Синтез нанокомпозита с полупроводниковыми и магнитными свойствами. // III Межд. конф. по колл. хим. и физ-хим мех. 2008. Москва. С. 26.
44. Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M. et.al. Phosphorus-containing Functional-active Polymers On The Base Of Polybutadiene And Sawdust. // Ulus. Kim. Kongresi. Sivas. 2009. P. 145.
45. Магерамов А.М., Азизов А.А., Алоسمанов Р.М. и др. Окислительное хлорфосфорилирование бутадиенового каучука. // Пятая Всеросс. Каргинская конф. «Полимеры-2010». Москва. 2010. С. 646.
46. Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M. et al. Phosphorylated polymers as a matrice for nano size particles. // XIV International Conference on Surface Forces. Moscow. 2010. P. 451.
47. Opfermann J. // Rechentchnik Datenverarbeitung. 1985. № 1. P. 26.
48. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М. Химия. 1976. 414 с.
49. Даванков А.Б., Лейкин Ю.А., Смирнов А.В. Исследование процессов термоокислительной деструкции некоторых фосфорсодержащих ионитов. // ВМС. 1973. №11. С. 2446-2452.
50. Тулупов П.Е., Карпов О.Н. Кинетика термического разложения сульфокатионитов на основе стирола и дивинилбензола по данным термogravиметрического анализа. // ЖФХ. 1973. №6. С. 1420-1423.
51. Maharramov A.M., Alosmanov R.M., Azizov A.A. Investigation of divinil rubber oxidative chlorophosphorylation by quantum chemical analysis. // Inter. Con. Org. Chem. dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds. Khazan. 2011. P.67.
52. Гаджиева Х.Ф., Алоسمанов Р.М., Азизов А.А. и др. Синтез P,N-содержащего полимерного сорбента для сорбции фенола из водных растворов. // Вест. Бак. Унив. 2009. №2. С. 17-21.
53. Məhərrəmov A.M., Alosmanov R.M., Əzizov A.Ə. və b. Fəza quruluşlu polimerlərin alınması və neft emalı müəssələrinin tullantı sularının təmizlənməsi. // «Xəzərneftqazyataq-2004»

- elmi-təcrübi konfrans. Bakı. 2204. S. 352.
54. Алосманов Р.М. Исследование процесса сорбции ионов никеля фосфорсодержащим полимерным сорбентам. // Вест. Бак. Унив. 2010. №1. С.15-20.
 55. Alosmanov R.M., Hajiyeva H.F., Azizov A.A. et.al. Equilibrium particularities of phenol sorption from aqueous solutions into phosphorus containing sorbent. // Mat. Res. 2010. No2. P. 169-172.
 56. Алосманов Р.М. Исследование процесса сорбции ионов свинца фосфорсодержащим полимерным сорбентом. // Совр. наук. техн. 2010. №5. С. 28-33.
 57. Алосманов Р.М. Сорбция ионов цинка фосфорсодержащим полимерным сорбентом. // Хим. пробл. 2010. №1. С. 64-68.
 58. Алосманов Р.М., Азизов А.А., Ахмедова Н.Ф. Влияние кислотности среды на равновесную сорбцию ионов ряда металлов фосфорсодержащим полимерным сорбентом. // Хим. пробл. 2009. № 3. С. 557-559.
 59. Алосманов Р.М., Азизов А.А., Магеррамов А.М. Исследование процесса сорбции ионов кобальта фосфорсодержащим полимерным сорбентом. // Докл. НАНА. 2009. №6. С. 51-57.
 60. Алосманов Р.М. Кинетические особенности сорбции красителя на фосфорсодержащем полимерном сорбенте. // Азерб. хим. журн. 2008. № 4. С. 89-92.
 61. Алосманов Р.М., Меликова А.Я., Азизов А.А. и др. Исследование сорбции ионов ртути фосфорсодержащим сорбентом. // Экол. и пром. Росс. 2008. №11. С.36-37.
 62. Бунят-заде И.А., Алосманов Р.М., Азизов А.А. и др. Магнитный сорбент для удаления тонких нефтяных пленок. // Хим. и хим. техн. 2010. №4. С.114-117.
 63. Alosmanov R. M. Investigation into the Kinetics of Lead and Zinc Ion Sorption by a Phosphorus-Containing Cationite. // Mosc. Univ. Chem. Bull. 2011. No.2. P. 121-124.
 64. Алосманов Р.М. Исследование кинетики сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом. // Сорб. и хром. процессы. 2010. №3. С. 427.
 65. Алосманов Р.М., Азизов А.А. Изотермы сорбции ионов никеля(II), кобальта(II), ртути(II) и свинца(II) на фосфорсодержащем полимерном сорбенте. // Ж. Неор. химии. 2012. №2. С. 350-352.
 66. Patent İ 2009 0163. Əzizov A.Ə., Əliyeva R.Ə., Həmidov S.Z. və b. Uran üçün sorbent.
 67. Məhərrəmov A.M., Əzizov A.Ə., Alosmanov R.M. Fosfor-üzvi ionitlər. Bakı.: Bakı Universiteti nəşriyyatı. 2011. 112 s.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДИВИНИЛЬНОГО КАУЧУКА

Р.М. Алосманов

В работе представлен литературный обзор, посвященный исследованию закономерностей реакции окислительного хлорфосфорилирования полимеров под действием PCl_3 в присутствии кислоты. В статье приведен анализ ряда публикаций, в том числе и самого автора, посвященных исследованию реакции окислительного хлорфосфорилирования дивинильного синтетического каучука и его низкомолекулярных аналогов.

Ключевые слова: дивинильный каучук, окислительное хлорфосфорилирование.

**REGULARITIES OF DIVINYL RUBBER
OXYDATIVE CHLORPHOSPHORYLATION REACTION**

R.M.Alosmanov

The work provides a literary review devoted to the study of regularities of polymers oxydative chlorphosphorylation reaction by PCI_3 in the presence of oxygen. Analysis of the series of publications, including author's ones dealing with the analysis of chlorphosphorylation of synthetic divinyl rubber and its low molecular analogues has been presented.

Keywords: divinyl rubber, reaction of oxydative chlorphosphorylation.

Redaksiyaya daxil olub 12.03.2012.