

## C<sub>6</sub>-KARBON TURŞUSUNUN ALLİL EFİRİNİN BUTİLMETAKRİLAT, STİROL VƏ $\alpha$ -METİLSTİROLLA ÜÇLÜ BİRGƏPOLİMERLƏRİ SÜRTKÜ YAĞLARINA ÇOXFUNKSIYALI ÖZLÜLÜK AŞQARLARI KİMİ

L.K.Kazımsadə, C.Ş.Həmidova, E.İ.Həsənova, E.U.İsakov, N.C.Hüseynova

ARETN-nin akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı, Azərbaycan  
aki05@mail.ru

### XÜLASƏ

Təqdim olunan iş ali C<sub>6</sub>-karbon turşusunun allil efirinin butilmetakrilat, stirol və  $\alpha$ -metilstirolla üçlü birgəpolimerlərinin sürtkü yağlarına özlülük aşqarları və depressator kimi tədqiqinə həsr edilmişdir. Ali C<sub>6</sub>-karbon turşusunun allil efiri, butilmetakrilat, stirol və  $\alpha$ -metilstirolla üçlü birgəpolimerlərinin yüksək özlülük-temperatur, termiki davamlılıq və depressor xassələrinə malik effektiv çoxfunksiyalı özlülük aşqarları olduğu müəyyən edilmişdir.

**Açar sözlər:** C<sub>6</sub>-karbon turşusu, allil efiri, butilmetakrilat, stirol,  $\alpha$ -metilstirol, üçlü birgəpolimer, özlülük aşqarları, depressator.

### Giriş

Yerüstü nəqliyyat və texnikanın uzunmüddətli və etibarlı istismarını təmin etmək üçün istifadə edilən sürtkü yağlarının keyfiyyətini yaxşılaşdırması günün tələbi kimi qalmaqdadır. Sürtkü yağları kompozision tərkibə malik olub, müxtəlif funksional xassəli aşqarlardan təşkil edilir və bu aşqarlar içərisində özlülük aşqarları mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Özlülük aşqarları sürtkü yağlarının özlülük indeksinin qiymətini artırmaq üçün istifadə edilir və yüksək özlülük indeksinə malik yağlar almağın ən sadə, iqtisadi cəhətdən səmərəli və etibarlı yolu bu yağların tərkibində özlülük aşqarlarından istifadə edilməsidir [1, 2].

Aparılan araşdırmaların müsbət nəticələrini nəzərə alaraq [3-8], özlülük aşqarları almaq üçün istifadə edilən monomerlərin xammal ehtiyatlarını genişləndirmək məqsədilə, mürəkkəb allil efirlərinin sintezi və onları vinil monomerləri ilə birgə polimerləşdirərək (allil monomerləri praktiki olaraq polimerləşməirlər, lakin digər monomerlərlə asanlıqla reaksiyaya girirlər) özlülük aşqarları alınması elmi maraq kəsb edir.

Bir çox özlülük aşqarları çoxfunksiyalı xassələrə malikdir, məsələn, özlülük indeksini yaxşılaşdırmaqla bərabər donma temperaturunu aşağı salan depressor aşqarları kimi də təsir edirlər. İki və üç müxtəlif təbiətli monomer manqalarının bir molekulda birləşməsinin, yəni kimyəvi modifikasiyanın nəticəsi kimi, alınan polimerlər sürtkü yağlarının özlülük-temperatur xassələrinin və destruktiv təsirlərə qarşı davamlılığını yaxşılaşdırmaqla bərabər, onlara depressiya, antikorroziya və s. xassələr də vermiş olur.

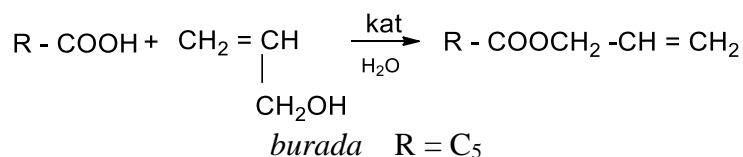
Təqdim olunan işdə ali C<sub>6</sub>-karbon turşusunun allil efirinin butilmetakrilat, stirol və  $\alpha$ -metilstirolla üçlü birgəpolimerlərinin sürtkü yağlarına özlülük aşqarları və depressator kimi tədqiqinə həsr edilmişdir.

## Təcrübi hissə

C<sub>6</sub>-karbon turşusunun allil efiri məlum efirləşmə reaksiyası ilə karbon turşularına allil spirti ilə təsir etməklə alınır. Həm turşu, həm də allil spirti efirləşmə reaksiyasına təzə qovulmuş halda daxil edilir.

Reaksiya metodiki olaraq aşağıdakı kimi aparılır.

Din-Stark tutucusu ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbaya hesablanmış miqdarda reagentlər, müəyyən miqdarda toluol (reaksiya zamanı əmələ gələn suyu azeotrop qovulma yolu ilə ayırmaq üçün), reaksiya qarışığının 1%-i miqdarında KY-2 kationiti əlavə edilib, qarışıq 110-120°C temperaturda, qarışdırılmaqla, su ayrılması dayanana qədər, qızdırılır:



Proses başa catdıqdan sonra KY-2 katalizatoru süzülüb sistemdən ayrılır, məhsul neytrallaşana qədər ilıq su ilə yuyulur, toluol və allil spirtinin izləri ayrıldıqdan sonra vakuumda qovulur. Alınmış müvafiq turşunun mürəkkəb efirləri fiziki-kimyəvi üsullarla analiz edilmişdir (cədvəl 1) və tərkib və quruluşu İQ-spektroskopiya üsulu ilə öyrənilmişdir.

**Cədvəl 1.** C<sub>6</sub>-karbon turşusunun mürəkkəb allil efinin (allilkapronatın) fiziki-kimyəvi göstəriciləri

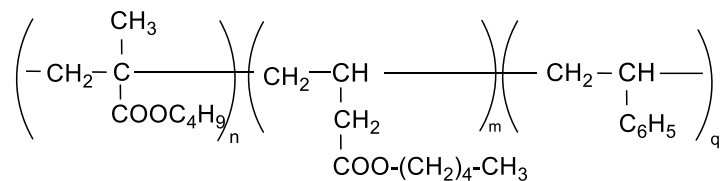
Mürəkkəb allil efiri	$n_D^{20}$	M <sub>k</sub>	T <sub>qay</sub> , °C	$d_4^{20}$ , kq/m <sup>3</sup>
Allilkapronat	1,4208	156	90/20 mm c.st.	913

Alınmış mürəkkəb allil efiri allilkapronat–butilmetakrilat–stirol və allilkapronat–butilmetakrilat–α-metilstirol üçlü birgə polimerlərinin alınmasında istifadə edilmişdir.

Birgə polimerləşmə radikal polimerləşmə mexanizmi üzrə, inisiator olaraq benzoil peroksid (BP) iştirakı aparılmışdır. Birgə polimerləşmə şəraitinin alınan birgə polimerin xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

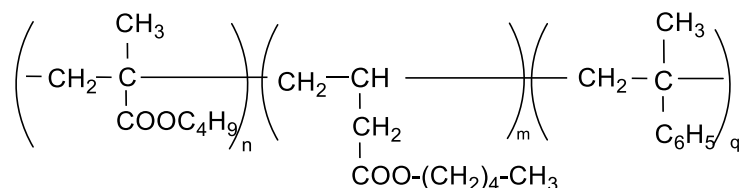
Sintez edilmiş üçlü birgə polimerlərin tərkib və quruluşu İQ- və NMR <sup>1</sup>H spektroskopiya üsulları ilə tədqiq olunmuşdur və aparılmış tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirərək, birgə polimerlər üçün aşağıdakı ümumi formulu təklif edilmişdir:

1) C<sub>6</sub>-karbon turşusunun mürəkkəb allil efinin butilmetakrilat və stirolla üçlü birgəpolimeri



*burada n = 22-32, m = 13-19, q = 9-17*

2.) C<sub>6</sub>-karbon turşusunun mürəkkəb allil efrinin butilmetakrilat və α-metilstirolla üçlü birgəpolimeri



burada  $n=20-30$ ,  $m=12-18$ ,  $q=8-15$

Sintez olunmuş üçlü birgə polimerlərin nümunələri üçün molekul kütlə paylanması (MKP) öyrənilmişdir (cədvəl 2). MKP-nin parametrləri “Kovo” firmasının (Çexiya) refraktometrik detektorlu yüksək effektiv maye xromatoqrafında təyin olunmuşdur.  $3,3 \times 150$  mm ölçülü kolonka, hissəciklərinin ölçüsü 7 mmk olan və  $100\text{Å}$  məsaməli “Separon-SGX” sabit fazası istifadə edilmişdir.

Elyüent kimi dimetilformamid seçilmişdir (verilmə sürəti 0,3 ml/san, 1 hesab =0,13 ml, temperatur – otaq).  $M=(2 \times 100)^2$  diapazonda lgM-in  $V_R$ -dən kalibrənmə əsəsililəğini polietilenqlikol standartından istifadə etməklə alınmışdır:

$$V_R = C_1 - C_2 \cdot \lg M$$

burada  $C_1=24,4$  və  $C_2=4$

MKP-xromatoqramının interpretasiyası [9] metodu ilə yerinə yetirilmişdir.

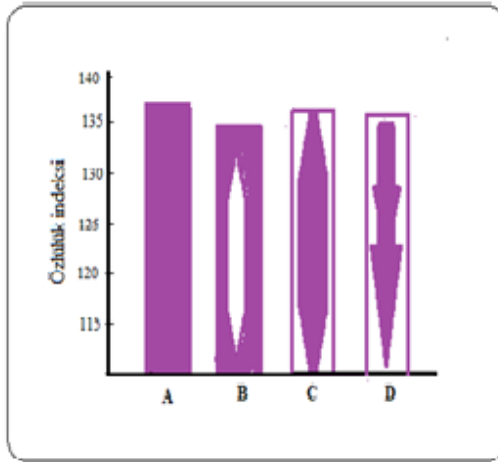
**Cədvəl 2.** Allilkapronat–butilmetakrilat (BMAK)–stirol (St) və allilkapronat–BMAK–α-metilstirol (α-MSt) üçlü birgə polimerlərinin molekul kütlə paylanması (MKP)

Nümunələr	MKP		
	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
Allilkapronat–BMAK–St üçlü birgəpolimeri	8000	6760	1,18
Allilkapronat–BMAK–α-MSt üçlü birgəpolimeri	8000	6720	1,19

Sintez edilmiş üçlü birgə polimerlər sintez şəraitindən əsililə olaraq neft və sintetik yağlarda əsan həll olan açıq sarı rəngli özlü maddədir.

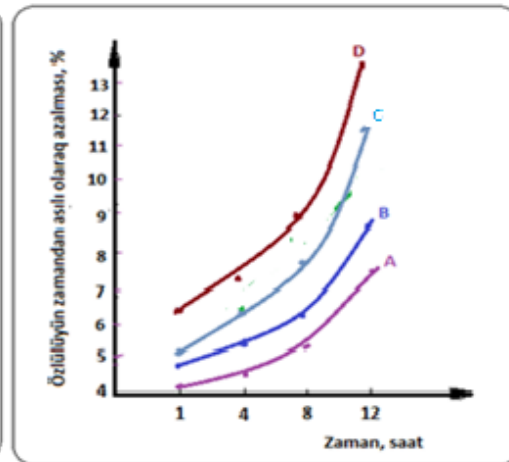
### Nəticələrin müzakirəsi

Birgəpolimerlərin istifadəsi ilə qatılaşıdırılmış sənaye İ-12A yağının (ГОСТ 20799-88) özlülük-temperatur xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Bunun üçün təxminən əyni molekul kütləsinə ( $\approx 10000$ ) və tərkibə (butilmetakrilat:stirol və butilmetakrilat:α-metilstirol) manqalarının kütlə % ilə nisbəti 20:20) malik olan birgəpolimerlər 4,5-5,0% qatılıqda İ-12A yağına əlavə edildikdə, yağın özlülük indeksinin qiyməti 90-dan 130-132-yə qədər artır. Nəticələr şəkil 1-də verilir.



**Şəkil 1.** Üçlü birgəpolimerlərin И-12А yağının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri

A – allilkapronat–BMAK–St üçlü birgəpolimeri, B – allilkapronat–BMAK– $\alpha$ -MSt üçlü birgəpolimeri, C – polialkilmetakrilat B-2, D – poliizobutilen



**Şəkil 2.** Üçlü birgəpolimerlərin yağın termiki sabilliyinə təsiri

Bu birgəpolimerlərin özlülük-temperatur xassələrinin sənaye aşqarları olan polialkilmetakrilat B-2 markalı polimerlə və poliizobutilenlə müqayisəsi göstərir ki, bu xassələrə görə tədqiq olunan polimer birləşmələr eyni səviyyədədirlər.

Birgəpolimerlərin tərkibindəki neft yağlarının tərkibində termiki onların sabilliyinə təsiri öyrənilmişdir. Bunun üçün sintez edilmiş üçlü birgəpolimerlərin turbin “J” yağında 5%-li məhlullarının termiki destruksiyası məlum metodika üzrə öyrənilmişdir [10]. Üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, göstərilən məhlullar 200°C-də 12 saat ərzində qızdırılır. Müəyyən zaman fasilələrindən sonra nümunələr götürülərək, özlülüyün azalması təyin edilir və bu qiymətə görə özlülük aşqarının sabilliyi haqqında fikir yürüdülmür. Aparılmış tədqiqatların nəticələri şəkil 2-də verilir. Bu birgəpolimerlərin sənaye aşqarları olan polialkilmetakrilat B-2 markalı polimerlə və poliizobutilenlə müqayisəsi göstərir ki, özlülük-temperatur xassələrinə görə onlar eyni səviyyədə olsalar da, termiki destruksiyaya davamlılığına görə birgəpolimerlər sənaye aşqarlarından xeyli üstüdürlər.

Sürtkü yağlarını xarakterizə edən mühüm istismar göstəricilərindən biri də onların mexaniki destruksiyaya qarşı davamlılığıdır. Mexaniki destruksiyaya nəticəsində polimerin əsas zəncirində olan C-C rabitəsi sınır (C-C rabitəsinin sınımağa meyilliliyi isə ayrı-ayrı rabitələr üzrə mexaniki təsirin qeyri bərabər paylanması ilə əlaqədardır).

Ultrasəsdən istifadə etməklə mexaniki destruksiyanın təyini geniş yayılıb və bu üsul standartlaşdırılmışdır (ГОСТ 6794-75); destruksiyanı aparmaq üçün UZDN-1 markalı disperqatordan istifadə edilir. Özlülük aşqarlarının mexaniki destruksiyası yağ məhlulunda öyrənilir. Üsulun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, çox az miqdarda məhlul (20 ml) tələb olunur və sınaq müddəti 15-60 dəq təşkil edir. Polimer məhlulu cihazın stəkanına tökülərək lazım olan müddətdə ultrasəs təsirinə məruz edilir. Məhlulun ilkin özlülüyü ilə sınaqdan sonrakı özlülüyünün müqayisəsinə əsasən polimerin mexaniki təsirə qarşı sabilliyi haqqında fikir yürüdülmür.

Sintez edilmiş birgəpolimerlərin (molekul kütləsi 12000) və sənaye aşqarı

polialkilmetakrilat B-2-nin transformator yağında mexaniki destruksiyasının müqayisəli nəticələri cədvəl 4-də verilir.

**Cədvəl 4.** Birgə polimerlərin transformator yağında məhlullarının mexaniki destruksiyası

Birgə polimer		Birgə polimerin transformator yağında məhlulu			
molekul kütləsi	yağda qatılığı, %	başlanğıc özlülük, mm <sup>2</sup> /s	göstərilən müddət (dəq.) ərzində özlülüğün azalması, %		
			15	30	60
Allilkapronat–BMAK–St birgə polimeri					
12000	5,5	9,76	10,3	13,9	18,3
Allilkapronat–BMAK–α-MSt birgə polimeri					
12000	5,6	9,79	10,4	14,0	18,5
Polialkilmetakrilat B-2					
12000	6	9,0	18,6	21,3	27,2

Nəticələrin sənaye aşqarı olan polialkilmetakrilatlarla müqayisəli tədqiqi göstərir ki, birgəpolimerlər öyrənilən xassələrə görə üstünlüyə malikdirlər – 60 dəqiqədən sonra özlülülüğün azalması uyğun olaraq 18,3 %, 18,5%, və 27,2 % təşkil edir.

Üçlü birgəpolimerlərin tərkibindəki efir və metakril qruplarının məcmusu onların yağların tərkibində depressor aşqarı kimi istifadə edilə biləcəyini labüd edir. Sintez edilmiş birgə polimerlərin depressiya xassələrinin öyrənilməsi üçün onların И-12А yağında 0,5%, 1,0%, 0,5% və 3,0% qatılıqda hazırlanmış nümunələrinin donma temperaturu təyin edilmişdir. Bütün nümunələr И-12А yağının donma temperaturunu mənfi 15°C-dən mənfi 36°C-yə qədər dəyişir.

## Nəticə

Beləliklə, ali C<sub>6</sub>-karbon turşusunun allil efirinin butilmetakrilat, stiroil və α-metilstiroilla üçlü birgəpolimerləri yüksək özlülük-temperatur, termiki və mexaniki davamlılıq və depressor xassələrinə malik effektiv çoxfunksiyalı özlülük aşqarları olduğu müəyyən edilmişdir.

## Ədəbiyyat

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л: Химия, 1985. 315 с.
2. Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Алигулиев Р.М. Полимерные добавки и масла. Баку: Элм, 2000. 175 с.
3. Akhmedov A I., Gamidova D.Sh., Mekhtieva S.T. Synthesis of allyl caproate copolymers with styrene and study of these compounds as viscous additives to petroleum oils. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 6. 998-1000.
4. Həsənova E.İ., Həmidova C.Ş., İsakov E.U., Musayeva M.Ə. Allil və vinil monomerlərinin polimer və oliqomerləri yüksək özlülük indeksinə malik baza yağlarının alınmasında. “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” Beynəlxalq Elmi konf. Materialları. 2017. S. 225-228.
5. Кязимзаде Л.К., Гамидова Д.Ш., Гасанова Э.И. Соолигомеры сложных аллиловых эфиров как вязкостные присадки. // Международный научный журнал «Молодой ученый». 2019. № 52 (290). С. 309-312.
6. J.Sh. Hamidova, L.K. Kazimzade, E.I. Hasanova, E.U. Isakov, S.S. Babayev. Synthesis of allylcaprylate-styrene copolymers and their research as a viscosity additive to lubricant oils. // Chemical Problems. 2020. № 2 (18). P. 158-163.

- 
7. E.I. Hasanova, L.K. Kazimzadeh, J.Sh. Hamidova, E.U. Isakov. Synthesis and study of thermal properties of allyl caprylate-styrene polymers. Materials of International Conference dedicated to 100th Anniversary of Azerbaijan State Oil and Industry University "Actual Problems of Chemical Engineering. 2020. Baku. P. 188-192.
  8. L.K.Kazimzadə C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>-karbon turşularının allil efirləri-butilmetakrilat birgə polimerlərinin termiki xassələri. // Pedaqoji Universitetin Xəbərləri "Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası". 2022. № 4. S. 39-46.
  9. Бекташи Н.Р. Исследование структурной неоднородности олигомеров методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. № 1. С. 64-72.
  10. Папок К.К., Семенидо Е.Г. Моторные и реактивные масла и жидкости. Л.: Химия, 1964. 704 с.

## **ТРОЙНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА С<sub>6</sub>-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, СТИРОЛОМ И $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛОМ КАК МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВЕННЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ**

**Кязимзаде Л.К., Гамидова Ч.Ш., Гасанова Э.И., Исаков Э.У., Гусейнова Н.Ч.**

Институт Химии Присадок имени Академика А.М.Гулиева АРЭТН, Баку, Азербайджан  
aki05@mail.ru

### **РЕЗЮМЕ**

Представленная работа посвящена исследованию тройных сополимеров аллилового эфира высшего С<sub>6</sub>-карбонной кислоты с бутилметакрилатом, стиролом и  $\alpha$ -метилстиролом в качестве вязкостных присадок и депрессорных присадок смазочных материалов. Установлено, что тройные сополимеры аллилового эфира высшей С<sub>6</sub>-карбонной кислоты, бутилметакрилата, стирола и  $\alpha$ -метилстирола являются эффективными многофункциональными вязкостными добавками, обладающими высокими вязкостно-температурными, термостабильными и депрессорными свойствами.

**Ключевые слова:** С<sub>6</sub>-карбонная кислота, аллиловый эфир, бутилметакрилат, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, тройной сополимер, вязкостные присадки, депрессор.

---

# TERNARY COPOLYMERS OF ALLYL ESTER OF C<sub>6</sub> CARBOXYLIC ACID WITH BUTYL METHACRYLATE, STYRENE AND $\alpha$ -METHYLSTYRENE AS MULTIFUNCTIONAL PROPRIETARY ADDITIVES TO LUBRICATING OILS

**Kazimzade L.K., Hamidova Ch.Sh., Gasanova E.I., Isakov E.U., Guseinova N.Ch.**

Institute of Chemistry of Additives named after Academician A.M. Guliyev ARETN, Baku, Azerbaijan  
[aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)

## ABSTRACT

The presented work is devoted to the study of ternary copolymers of allyl ester of higher C<sub>6</sub>-carboxylic acid with butyl methacrylate, styrene and  $\alpha$ -methylstyrene as viscosity additives and depressants for lubricants. It has been established that ternary copolymers of allyl ester of higher C<sub>6</sub>-carboxylic acid, butyl methacrylate, styrene and  $\alpha$ -methylstyrene are effective multifunctional viscosity additives with high viscosity-temperature, thermostable and depressant properties.

**Key words:** C<sub>6</sub>-carboxylic acid, allyl ether, butyl methacrylate, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, terpolymer, viscosity additives, depressant.