

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**AKADEMİK M.F. NAĞIYEV adına**  
**KİMYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

*Əlyazması hüququnda*

**FOROOZAN SABER QIZI KASEBİ**

**FENOL QATRANLARININ SİNTEZ QANUNAUYĞUN-  
LUQLARI, XASSƏLƏRİ VƏ NANOKOMPOZİSİYALARI**

2304.01-Makromolekullar kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunmuş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı – 2014**

Dissertasiya Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının  
Polimer materialları institutunda yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:**

kimya elmləri doktoru, professor

**B.Ə.Məmmədov**

**Rəsmi opponentlər:**

kimya elmləri doktoru

kimya elmləri doktoru, professor

**N.A.Zeynalov**

**M.C.İbrahimova**

**Aparıcı təşkilat:**

Bakı Dövlət Universiteti  
“Yüksəkmolekullu birləşmələr  
kimyası” kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “16\_\_”\_05\_\_ 2014-cü il saat  
"10<sup>00</sup>"-da AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kimya problemləri  
institutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D 01.021 – Dissertasiya  
Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı, AZ 1143, H.Cavid prospekti 29. e-mail: itpcht@  
itpcht.ab.az

Dissertasiya işi ilə AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kimya  
problemləri institutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “\_\_”\_\_\_\_\_ 2014-cü il tarixdə göndərilmişdir.

**D 01.021 Dissertasiya Şurasının**

Elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.



**S.A.Əliyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

**İşin aktuallığı.** Yüksək istismar göstəricilərinə və faydalı xassələr toplusuna malik xüsusi təyinatlı polimer materialların yaradılması üçün istifadə edilən çoxsaylı yüksəkmolekullu birləşmələr içərişində reaksiyayaqabil polifunksional oliqomer və polimerlər diqqət mərkəzindədir. Belə birləşmələrin əsas və mühüm xüsusiyyəti onların makromolekullarının funksional əvəzedicilərə malik manqalardan təşkil olunmasıdır. Belə ki, həm əsas zəncirin, həm də funksional qrupların təbiətindən asılı olaraq bu polimerlərə bir sıra xüsusi xassələrin (yüksək adgeziya, mexaniki möhkəmlik, istiliyə və radiasiyaya davamlılıq, paramaqnit və yarımkeçircilik xassələri, katalitik aktivlik və muxtəlif fiziki təsirlərə qarşı yüksək həssaslıq, makromolekulyar çevrilmələr nəticəsində torvari quruluş əmələ qətirmək qabiliyyəti və sair) aşılmasına imkan verir. Təsadüfi deyil ki, son illərdə polimer sintezi istiqamətində həyata keçirilmiş tədqiqatların əksər hissəsi məhz yeni polifunksional polimerlərin alınmasına, məlum və tətbiq sahələri aşkar olan polifunksional polimerlərin yeni əlverişli sintez üsullarının işlənilib hazırlanmasına, həmçinin bu polimerlər əsasında yüksək istismar göstəriciləri ilə xarakterizə edilən kompozisiya materiallarının yaradılmasına həsr olunmuşdur. Bu tip polimerlərə fenol qatranları da aid edilə bilər. Belə qatranlar fenolların bilavasitə oksidləşmə polikondensləşməsi (qoşulmuş əlaqələr sistemi oliqooksiarilenlər) və fenolların aldehidlərlə katalizator iştirakında kondensləşməsi (fenolaldehid qatranları) yolları ilə sintez edilir.

Polifunksional oliqooksiarilenlər paramaqnit, yarımkeçirici, katalitik fəallıq, antioksidant, istiliyə və rediasiyaya davamlılıq kimi xassələrə və əlverişli texnoloji xüsusiyyətlərə – əriyə və həll ola bilmək qabiliyyətlərinə malikdir. Fenol aldehid qatranları isə sənaye miqyasında istehsal edilən kifayət qədər geniş tətbiq sahələrinə malik polimerlərdir.

Təbiidir ki, fenol qatranlarının yeni nümayəndələrinin sintezi, onların alınma qanunauyğunluqlarının, xassələrinin və praktiki istifadə imkanlarının aşkar edilməsi, həmçinin fenolformaldehid qatranlarının alınma qanunauyğunluqlarının müasir tədqiqat üsullarının köməyi ilə öyrənilməsi və onların əsasında əlverişli xassələr toplusuna malik nanokompozisiyaların yaradılması makromolekullar kimyasının aktual problemlərindən biridir.

**İşin məqsədi** 4-metilfenolun əsasında qoşulmuş əlaqələr sistemli polifunksional, reaksiyayaqabil həll olan və əriyə bilən oliqometiloksiarilenlərin alınma qanunauyğunluqlarının, xassələrinin, o cümlədən,

kimyəvi çevrilmələrinin tədqiqi, həmçinin fenolaldehid qatranlarının müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə alınmasının öyrənilməsi və elektrikkeçirici, istiliyədavamlı kompozisiyaların, o cümlədən, nanokompozisiyaların işlənilib hazırlanması olmuşdur.

Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı tədqiqatlar yerinə yetirilmişdir:

- 4-metilfenolun  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  və  $\text{O}_2+\text{NaOH}$  kimi oksidləşdirici sistemlərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsi həyata keçirilmiş və bu proseslərin kinetik qanunauyğunluqları, alınan məhsulların tərkibi, quruluşu və xassələri öyrənilmişdir.

- Sintez olunmuş oliqo-4-metilfenolun kimyəvi çevrilmələri: qələvi mühitdə molekulyar oksigenlə reaksiyası və oksiran halqası ilə qarşılıqlı təsiri tədqiq olunmuş, yeni stabil makrometilfenoksil radikalları, poli-epoksidlər və epoksibirgəpolimerlər sintez edilmişdir.

- fenol ilə formaldehidin, sonuncunun izafi miqdarlarında kondensləşmə reaksiyaları müxtəlif katalizatorların və bərkidiçilərin təbiətindən və qatılığından asılı olaraq DSK metodu ilə tədqiq olunmuş, aşağı temperaturlarda strukturlaşma bilən qatranların yaradılmasının optimal parametrləri müəyyənləşdirilmişdir.

- müəyyən olunmuş optimal şəraitdə fenolaldehid qatranlarının sintezi nanogil hissəciklərinin iştirakı ilə aparılmış və istiliyədavamlı, nanokompozisiyalar alınmış və xassələri tədqiq olunmuşdur.

**İşin elmi yeniliyi.** Müəyyən olunmuşdur ki, 4-metilfenol  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  və  $\text{O}_2+\text{NaOH}$  kimi oksidləşdirici sistemlərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasına girib yüksək çıxımla oliqomer məhsullar əmələ gətirir. Alınan oliqomerlərin makromolekulları bir-bir ilə benzol halqasının 2,4-vəziyyətlərindən birləşmiş reaksiyayaqabil fenol hidroksil qrupları saxlayan 4-metilhidroksifenilən manqalarından təşkil olunmuşdur. Bu reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqları, kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri aşkar edilmiş və göstərilmişdir ki, onlar oksidləşdiricinin təbiətindən asılı olmayaraq 4-metilfenola və oksidləşdiriciyə görə birinci tərtibə (yekun ikinci tərtibə) malikdir, aralıq 4-metilfenoksil radikallarının əmələ gəlməsi isə baxılan proseslərin həlledici mərhələsidir. Qeyd edilən reaksiyaların mexanizmi təklif olunmuşdur.

Əriyən və həll ola bilən oliqo-4-metilfenol paramaqnit və yarımkeçiri xassələr və elektronəyişmə və oksiran halqası ilə reaksiyalarda yüksək fəallıq göstərir. Oliqo-4-metilfenolun  $\text{O}_2+\text{NaOH}$  iştirakı ilə oksidləşməsinin, epixlohidrin və ED-20 qatranı ilə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları, kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri tədqiq edilmişdir.

mətləri tapılmış, yeni stabil makrometilfenoksil radikalları, poliepoksidlər və epoksibirgəpolimerlər sintez olunmuşdur.

Fenol ilə formaldehidin müxtəlif katalizatorlar və vulkanlaşdırıcı agentlər iştirakı ilə kondensləşmə reaksiyaları DSK metodu ilə tədqiq olunmuş, reaksiyaların optimal şəraitləri, daha əlverişli katalizator və bərkidiicinin optimal qatılıqları müəyyənləşdirilmişdir.

Fenol ilə formaldehidin kondensləşməsi nanoölçülü gil hissəcikləri iştirakı ilə in situ şəraitində aparılmış və daha yüksək istismar göstəricilərinə malik nanokompozisiyaların alınma üsulları işlənib hazırlanmışdır.

**Praktiki əhəmiyyəti.** Yeni reaksiyayaqabil, polifunksional, əriyən və həll ola bilən, qoşulmuş əlaqələr sistemli fenol qatranlarının əlverişli alınma üsulları işlənib hazırlanmışdır. Bu qatranlar əsasında stabil makroarkosil radikalları, istiliyədavamlı və bərkidildikdən sonra yüksək mexaniki və adgeziya möhkəmliyinə malik poliepoksidlər və epoksibirgəpolimerlər sintez edilmişdir. Fenol qatranları və onların çevrilmə məhsulları sənayedə istehsalı olan termoplastlara, termoelastoplastlara və qatranlara antioksidant və antistatik xassəli əlavələr kimi istifadə edilə bilər.

Fenol və formaldehidin aşağı temperaturalarda və nisbətən yüksək sürətlə vulkanlaşa bilən qatranları və bu qatranların nanogil ilə kompozisiyaları alınmışdır. Bu materialların istiliyədavamlılıq və mexaniki möhkəmlik göstəriciləri məlum rezol tipli qatranların müvafiq göstəricilərindən yüksəkdir. Onlar elektrotexnikada, mikroelektronikada və fenolformaldehyd qatranlarının tətbiq edildiyi digər ənənəvi sahələrdə istifadə edilə bilər.

**Nəşr olunmuş əsərlər və işin aprobasiyası.** Dissertasiya işinə aid 15 elmi əsər ( 7 məqalə) dərc edilmiş və onun əsas nəticələri aşağıda göstərilən konfranslarda məruzə edilərək muzakirə olunmuşdur: The 6th International specially high performance polymer fiber conference, (Edinburgh ScotlandŞ, 2010 July), Ulu öndər Heydər Əliyevin anadan olmasının 86-cı il dönümünə həsr olunmuş “Kimya və ekologiyanın aktual problemləri” mövzusunda Respublika Elmi konfransı (Bakı, 8 may 2009), AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-kimya prosesləri institutunun 80-illik yubileyinə həsr olunmuş neft kimyası üzrə VII Bakı Beynəlxalq konfransı, (Bakı 29–30 oktyabr 2009), Polymer Processing Society, Asia/Australia Regional Meeting (PPS), (Kish Island, Iran, 2011), AMEA akademik A.A. Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” mövzusunda Respublika Elmi konfransı, Bakı,2013,

AMEA akademik M.F.Nağıyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı.( Bakı, 2013).

**Dissertasiyanın quruluşu.** Dissertasiya işi girişdən, 3 fəsildən, nəticələrdən, istinad edilmiş 192 sayda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. 44 Şəkil və 34 cədvəl də daxil olmaqla işin ümumi həcmi 152 kompyüter çap vərəqi təşkil edir. **İşin birinci fəslində** ədəbiyyat icmalı verilmişdir. Burada fenolların müxtəlif oksidləşdiricilərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının, fenol ilə aldehidlərin müxtəlif təbiətli katalizatorların iştirakı ilə kondensləşməsi və alınan məhsulların vulkanlaşdırılması proseslərinin müasir analiz üsulları ilə, əsasən, DSK metodu ilə tədqiqinə həsr olunmuş son illərin ədəbiyyat məlumatları təhlil edilmişdir. **İkinci fəsildə** 4-metilfenolun NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> və O<sub>2</sub>+NaOH kimi oksidləşdirici sistemlərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının ümumi və kinetik qanunauyğunluqları, alınan oliqomer məhsulların tərkibinin, quruluşunun və xassələrinin, həmçinin, onların elektrondəyişmə və epixlorhidrin və ED-20 qatranları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqindən əldə edilmiş nəticələrin müzakirəsi verilmişdir. **Dissertasiyanın üçüncü fəslində** müxtəlif təbiətli və qatılıqlı katalizatorlardan və bərkidicilərdən istifadə edilməklə fenol ilə formaldehidin (sonuncunun izafi miqdarlarında) kondensləşmə reaksiyalarının və alınan qatranların gil hissəcikləri ilə nanokompozisiyalarının in situ şəraitində alınmasının DSK metodu ilə tədqiqinin nəticələri və onların müzakirəsi təqdim olunmuşdur. Dissertasiya isə ümumi nəticələr və ədəbiyyat siyahısı ilə sona çatır.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

### **1.Qoşulmuş əlaqələr sisteminə malik fenol qatranlarının oliqometilfenolların sintez qanunauyğunluqlarının, quruluşunun və xassələrinin tədqiqi**

#### **1.1. 4-Metilfenolun qələvi mühitdə molekulyar oksigen iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsi**

4-Metilfenolun molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşmə polikondensləşməsi yolu ilə qoşulmuş əlaqələr sistemli polifunksional reaksiyayaqabil oliqometilfenol sintez olunmuşdur. Element və kimyəvi analiz nəticələri göstərir ki, bu oliqomerin tərkibi monomerin tərkibindən o qədər də fərqlənmir və hidrosil qruplarının təcrübi təyin olunmuş və nəzəri hesablanmış qiymətləri çox yaxındır. Müəyyən edilmişdir ki, 4-metilfenolun O<sub>2</sub>+OH<sup>-</sup> iştirakı ilə 303÷363 K temperatur intervalında

oksidləşməsi zamanı kifayət qədər yüksək çıxımla oliqomer məhsullar alınır. Gel-nüfuzetmə xromatoqrafiya metodu ilə göstərilmişdir ki, alınan oliqomerlərin molekulyar-kütlə göstəriciləri sintez şəraitindən asılı olaraq  $M_w = 1500 \div 2550$ ,  $M_n = 500 \div 860$  intervalında dəyişir.

İQ-spektr analizlərinin nəticələri bu oliqomerlərin makromolekullarında hidrosil və metil qruplarının, benzol halqasının, aromatik halqada izolə edilmiş və iki qonşu CH qruplarının olduğunu sübut edir, yəni bu oliqomerlərin makromolekulları bir-birilə -OH qrupuna görə orto- və para- vəziyyətlərdən birləşmiş hidrosil və metil qrupu saxlayan fenilen manqalarından təşkil olunmuşdur.

4-metilfenolun (4-MF) metanolda  $O_2 + NaOH$  iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin kinetikasi volyumometrik metodla oksigenin sabit təzyiqində (98 kPa) tədqiq edilmişdir. Müxtəlif temperaturalarda alınmış kinetik əyrlərdən aydın olur ki, 4-MF-in oksidləşmə reaksiyası induksiya müddəti ilə reallaşır (şək.1). Temperaturun və reaksiya komponentlərinin qatılığının artırılması induksiya müddətinin azalması ilə nəticələnir. Reaksiya oksigenin sabit təzyiqində monomera və qələviyə görə birinci tərtibə malik olur, qələvinin izafi sabit qatılığında isə  $-d[MF]/dt = k[MF]$  kinetik tənliyi ilə ifadə olunur. Sürət sabitlərinin bu tənliyə görə hesablanmış qiymətləri kifayət qədər yüksəkdir (cəđ.1), aktivləşmə enerjisi isə 82.5 kC/mol təşkil edir.

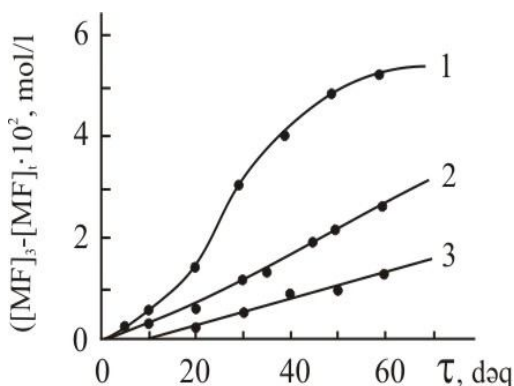
Ədəbiyyatda olan məlumatlara, reaksiyanın kinetik parametrlərinin qiymətlərinə və reaksiya məhsullarının tərkibinin, quruluşunun və xassələrinin tədqiqindən alınan nəticələrə əsasən reaksiyanın mexanizmi

**Cəđvəl 1.** 4-MF-in  $O_2 + NaOH$  iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin kinetik parametrləri ( $[MF]_0 = 0.11$  mol/l,  $[NaOH]_0 = 0.2$  mol/l)

T, K	$W_0 \cdot 10^4$ , mol/l	$k \cdot 10^3$ , dəq <sup>-1</sup>
303	1.7	1.54
308	2.5	2.27
313	4.8	4.36
323	12.0	10.9

təklif olunmuşdur. İlk növbədə sistemdə sürətli turşu-əsas tarazlığı yaranır, yəni metilfenolyat anionları əmələ gəlir ki, onlar molekulyar oksigenlə təkelektronlu oksidləşməyə uğrayıb metilfenoksil radikalı əmələ gətirir. Bu radikalın mezomer formalarının rekombinasiyası dimerlərin alınmasına, dimerlərin analoji qaydada oksidləşmə polikon-

densləşmə reaksiyasına girməsi trimer və tetramerlərin və s., son nəticədə oliqometilfenolların alınmasına gətirib çıxarır.



**Şəkil 1.** 4-MF-in  $O_2+NaOH$  iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin kinetik əyriləri.  $[~MF~]_0=0.11$  mol/l,  $[NaOH]_0=0.2$  mol/l, T,K : 323 (1), 313 (2), 308 (3).

Sintez olunmuş OMF əriyən və həll olan bərk maddədir, fenollara xas olan kimyəvi çevrilmələrə uğraya bilər, epixlorhidrin və epoksid qatranları ilə qarşılıqlı təsirdə olub poliepoksidlər və epoksibirgəpolimerlər əmələ gətirir.

## 1.2 Hidrogen peroksidin suda məhlulunun iştirakı ilə 4-metilfenolun oksidləşmə polikondensləşməsi

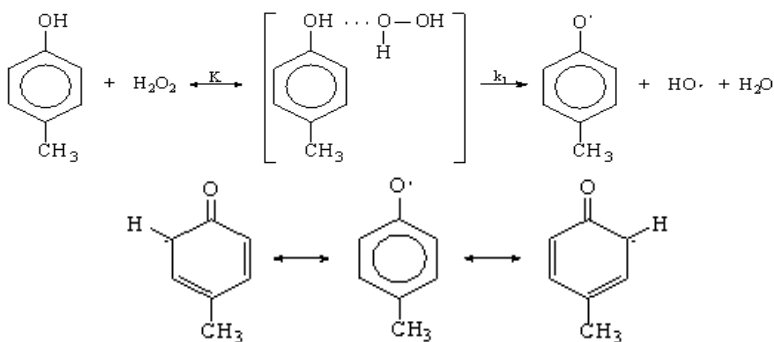
Bu reaksiya zamanı temperaturun 343K-dən 368K-ə çatdırılması və oksidləşdiricinin qatılığının artırılması oliqomer məhsulların çıxımının nəzərə çarpan dərəcədə yüksəlməsinə səbəb olur.  $[MF]_0=2.38$  mol/l,  $[H_2O_2]_0=7.8$  mol/l T=368K şəraitində reaksiyanı 8 saat müddətində apardıqda 86.0% çıxımla oliqomer məhsullar alınır. Belə şərait 4-metilfenolun oksidləşmə polikondensləşməsini həyata keçirmək üçün optimal şərait kimi seçilmişdir.

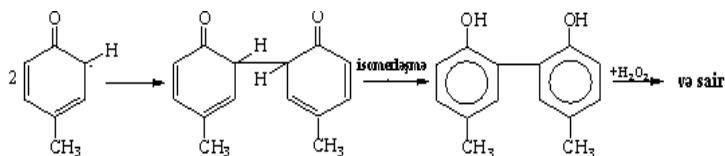
Oliqomer məhsulların tərkibində ~14-16% hidrosil qrupları vardır, yəni oksidləşmə polikondensləşmə prosesində hidrosil qruplarının iştirakı ilə su ayrılması reaksiyası baş vermir. Reaksiya şəraitindən asılı olaraq alınan məhsulların molekulkütlə göstəriciləri ( $M_w=1500\div 2540$ ) bu prosədə oliqomerlərin



alındığına dəlalət edir. Alınan oliqomerlərin molekül-kütələsinə görə paylanma əyriləri bimodal xarakterlidir. Sintez edilmiş oliqomer nümunələrinin İQ-spektrində maksimumu  $3500\text{ sm}^{-1}$ -də olan  $3000\div 3600\text{ sm}^{-1}$  intervalında geniş intensiv pik assosiasiya olunmuş hidrosil qruplarının valent rəqslərinə uyğun gəlir. Yəqin ki,  $1220\text{ sm}^{-1}$ -də müşahidə edilən udma zolağı da bu qrupların deformasiya rəqslərini xarakterizə edir.

Müəyyən olunmuşdur ki, cə.d.2-də göstərilən şəraitlərdə 4-metilfenolun  $\text{H}_2\text{O}_2$  iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyası induksiya müddəti ilə baş verir və temperaturun artması ilə induksiya müddəti azalır. İnduksiya müddətinin azalması həm monomerin, həm də oksidləşdiricinin qatılıqlarının artması zamanı da qeydə alınır. Temperaturun  $343\text{K}$ -dən  $368\text{K}$ -ə kimi artması ilə 4-metilfenolun oksidləşmə polikondensləşməsi nəzərə çarpan dərəcədə ( $\sim 9.7$  dəfə) intensivləşir. Reaksiya həm monomerin, həm də oksidləşdiricinin qatılığında birinci tərtiblə asılıdır:  $W = k[\text{MF}][\text{H}_2\text{O}_2]$ . Bu tənliyin loqarifmik formasından istifadə edərək müxtəlif temperaturalarda, reagentlərin sabit başlanğıc qatılıqlarında ( $[\text{MF}]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.2\text{ mol/l}$ ) sürət sabitlərinin qiymətləri hesablanmışdır. Reaksiyanın kinetikasının, alınan oliqomerlərin tərkibinin, quruluşunun və molekül-kütlə göstəricilərinin tədqiqindən əldə edilən nəticələr və fenolların oksidləşməsi barədə ədəbiyyatda olan məlumatları nəzərə almaqla 4-metilfenolun  $\text{H}_2\text{O}_2$  iştirakı ilə oliqomerləşmə reaksiyaları üçün aşağıdakı mexanizm təklif edilmişdir :





**Cədvəl 2.** 4-Metilfenolun  $H_2O_2$  iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasının bəzi kinetik parametrləri  
 ( $[MF]_0=0.2$  mol/l,  $[H_2O_2]_0=0.2$  mol/l)

T, K	$W_{\max} \cdot 10^4, \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$	$k \cdot 10^2, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$
368	25.6	6.40
363	15.9	3.98
353	6.2	1.55
343	2.64	0.66

Qeyd etmək lazımdır ki, aralıq fenoksil tipli radikalların rezonans formalarının rekombinasiyasından sonra yaranan keton quruluşunun enol formaya izomerləşməsi baş verir və nəticədə alınan oliqomer molekulunun hər manqası reaksiyayaqabil hidroksil qrupu saxlayır.

### 1.3. Natrium hipoxloritin suda məhlulunun iştirakı ilə 4-metilfenolun oksidləşmə polikondensləşməsi

Natrium hipoxloritin suda məhlulunun iştirakı ilə 4-metilfenolun oksidləşmə polikondensləşməsinin müntəzəmlikləri və məhsulları tədqiq edilmişdir. Əldə edilən nəticələr göstərdi ki, natrium hipoxloritin su həllinin iştirakı ilə 343÷363 K temperatur intervalında 4-metilfenol oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasına məruz qalır və kifayət qədər yüksək çıxımla oliqomer məhsullar formalaşır (35-86%). Alınan oliqomer məhsullar tərkibi 68-82% aşağı ( $M_w=540\div670$ ,  $M_n=400\div550$  və  $M_w/M_n = 1.22\div1.35$ ) molekul kütləli fraksiyalardan və qalan hissəsi isə yüksək molekul fraksiyalardan ( $M_w= 5380\div6250$ ,  $M_n= 3460\div4330$  və  $M_w/M_n= 1.44\div1.56$ ) təşkil olunur və onların ümumi molekul-kütlə göstəriciləri  $M_w=1510-2430$ ,  $M_n=510-710$  və  $M_w/M_n= 2.96-3.42$  kimidir. Hidroksil qruplarının miqdarı isə oliqomerin sintez şəraitindən asılı olaraq 5.42-6.15% intervalında dəyişir.

Aydın olunmuşdur ki, MF-in NaOCl iştirakında da oksidləşmə polikondensləşməsi induksiya müddəti ilə baş verir. İnduksiya müddəti

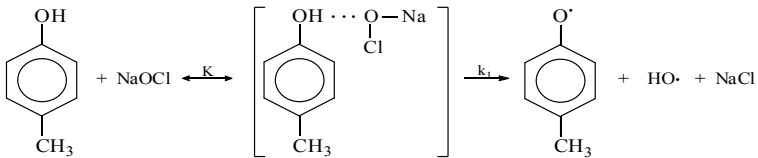
temperaturun və reagentlərin qatılığının artması ilə azalır. Reaksiyanın sürəti MF və NaOCl-un qatılıqlarından birinci tərtiblə asılı olur:

$$W = k[MF][NaOCl]$$

Burada: W və k, uyğun olaraq reaksiyanın sürəti və sürət sabitidir.

Bu tənlikdən istifadə edərək müxtəlif temperaturalarda (368, 363, 353 və 343 K) reagentlərin sabit başlanğıc qatılıqlarında ( $[MF]_0 = [NaOCl]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$ ) sürət sabitlərinin qiymətləri hesablanmış (uyğun olaraq  $8.3 \times 10^{-2}$ ,  $6.7 \times 10^{-2}$ ,  $3.4 \times 10^{-2}$  və  $1.2 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$ ) və aktivləşmə enerjisinin qiyməti (98.5 kC/mol) tapılmışdır.

Reaksiya məhsullarının tərkibinin və quruluşunun, həmçinin reaksiyanın kinetikasının öyrənilməsindən əldə edilmiş nəticələr və mövcud ədəbiyyat məlumatları əsasında natrium hipoxloritin iştirakı ilə 4-metilfenolun oksidləşmə polikondesləşmə reaksiyasının aşağıdakı mexanizmi təklif olunmuşdur:



Yəni prosesin ilkin mərhələsində MF və NaOCl molekulları arasında aralıq kompleks yaranır və NaOCl-un MF-in təsiri ilə parçalanması baş verir. Həqiqətən də, volyumometriya metodu ilə aparılan ölçmələr bu prosesdə molekulyar oksigenin ayrıldığını göstərir. Sonrakı mərhələlər 4-metilfenolun  $H_2O_2$  iştirakında oksidləşmə polikondesləşməsində olduğu kimi reallaşır.

#### 1.4. Oliqo-4-metilfenolun epixlorhidrin və ED-20 qatranı ilə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqi

Tədqiqatların nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, oliqo-4-metilfenol (OMF) epixlorhidrin (EXH) ilə trietanolaminin (TEA) etanolda məhlulunun katalitik miqdarının iştirakı ilə 353÷383K temperatur intervalında qarşılıqlı təsirdə olaraq propilxlorhidrin efirləri əmələ gətirir. Reaksiya müddətinin, temperaturun və katalizatorun miqdarının artırılması OMF-in propilxlorhidrin efirlərinin alınmasına müsbət təsir göstərir (cə.d. 3). OMF-in propilxlorhidrin efirlərinin sintezinin optimal şəraiti aşağıdakı kimidir:  $T=373 \text{ K}$ ,  $[TEA]_0=0.032 \text{ mol/l}$ ,  $[OMF]_0=1.2 \text{ mol/l}$ ,  $\tau=1.0 \text{ saat}$ . Bu prosesin tipik kinetik əyriyələri şə.k.5-də göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, OMF cə.d. 5-də verilən şəraitlərdə EXH ilə kifayət qədər yüksək sürətlə qarşılıqlı təsirdə olur. Tədqiq olunan

reaksiya oliqomerin və katalizatorun qatılığının artması ilə sürətlənir. Belə ki, bu reaksiyalar həm oliqomerə, həm də katalizatora görə birinci tərtibə, TEA-nın sabit qatılığında isə OMF-in qatılığına görə psevdobirinci tərtibə malik olur (EXH izafi miqdarda götürüldüyünə görə). Doğrudan da müxtəlif temperaturalara uyğun kinetik əyrilərin  $\lg[\sim MF\sim] - t$  (zaman) koordinatlarında anamorfozları düz xətt şəklindədir. Bu asılılıqlardan istifadə edilərək sürət sabitlərinin qiymətləri qrafiki üsulla tapılmışdır.

Bu reaksiyanın mexanizmi fenol təbiətli hidrosil qrupları ilə oksiran halqasının üçlü aminlərlə kataliz olunan reaksiyaların mexanizmi ilə oxşardır. Prosesin həlledici mərhələsi metilfenol manqalarının anion formasının oksiran halqası ilə qarşılıqlı təsiri mərhələsidir.

Oliqo-4-metilfenolun poliepoksidlərini sintez etmək məqsədi ilə alınmış propilxlorhidrin efirlərinin NaOH-ın suda 40%-li məhlulunun iştirakı ilə dehidroxlorlaşması aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun 343 K-dən 353 K-ə kimi, NaOH məhlulunun verilmə müddətinin 0.5 saatdan 2.5 saata kimi artırılması dehidroxlorlaşma prosesinin daha səmərəli reallaşmasını təmin edir. Həmçinin, verilən NaOH məhlulunun qatılığının 4.5 mol/l-ə kimi yüksəldilməsi epoksid ədədinin artması ilə nəticələnir, lakin qələvinin qatılığının sonrakı artımı məhsulda epoksid qruplarının miqdarının azalmasına gətirib çıxarır.

**Cədvəl 3.** Oliqo-4-metilfenolun propilxlorhidrin efirlərinin çıxımının şəraitdən asılılığı

№	OMF, mol	TEA, mol	T, K	$\tau$ , saat	Cl, %	PXH qrup. miqdarı, %	-OH qrupların çevrilməsi, mol %
1	0.94	0.03	353	1.0	3.81	10.03	12.6
2	0.94	0.03	363	1.0	5.62	14.80	19.1
3	0.94	0.03	378	1.0	7.82	20.60	28.7
4	0.94	0.03	383	1.0	9.78	25.76	38.6
5	0.94	0.03	373	0.5	4.49	11.83	14.9
6	0.94	0.03	373	1.5	9.07	23.89	34.9
7	0.94	0.02	373	1.0	5.04	13.27	16.9
8	0.94	0.01	373	1.0	3.78	9.96	12.3

Beləliklə, oliqo-4-metilfenolun qlisid efirlərinin alınmasının optimal şəraiti:  $[PXH]_0=1.2$  mol/l,  $[NaOH]_0=4.5$  mol/l,  $T=353$  K, qələvinin verilmə müddəti – 2.0 saat və  $\tau_{umumi}=3.5$  saat götürülə bilər.

Oliqo-4-metilfenol əsasında alınmış poliepoksidlər tərkibində həm fenol tipli OH, həm PXH, həm də epoksid qrupları saxladıkları üçün qızdırıldıqda tor quruluşlu materiallara çevrilirlər. Onların strukturlaşması, həmçinin, ikiəsaslı karbon turşularının anhidridləri, di- və poliaminlərin iştirakı ilə də həyata keçirilə bilər. Qeyri-çevik makromolekullardan təşkil olunmuş oliqometilfenollar metal və şüşə lövhələr üzərində çox kövrək örtüklər əmələ gətirir.

Müəyyən edilmişdir ki, oliqo-4-metilfenolun ED-20 qatranı ilə bilavasitə qarşılıqlı təsiri o qədər də intensiv şəkildə baş vermir və qatranla OMF qarışığının bərkimə dərəcəsi yüksək olmur (60-85%). Bu səbəbdən OMF–ED-20 kompozisiyalarını hazırlayan zaman sistemə NaOH-ın katalitik miqdarı (sürətləndirici kimi) əlavə edilir. OMF-in kütlə payının 10 k.h.-dən 30 k.h.-nə (100 k.h. qatrana görə) yüksəlməsi bərkimə dərəcəsinin, bərkliyin, möhkəmlik həddinin və istiliyə davamlılığının artmasına səbəb olur, lakin OMF-in kütlə payının 50 k.h.-nə kimi sonrakı artımı bu göstəricilərin müəyyən qədər azalması ilə nəticələnir(cə.d.5).

OMF-in metilhidroksifenilən manqalarının –OH qrupları ED-20 qatranının epoksid qrupları ilə TEA iştirakı ilə qarşılıqlı təsirdə olub aşağı çevirmə dərəcəsində epoksiblokbirgəpolimerlər, yüksək çevirmə dərəcəsində isə torvari polimer materiallar əmələ gətirir.

**Cədvəl 4.** Oliqo-4-metilfenolun ED-20 qatranı ilə (100 k.h.) kompozisiyalarının tərkibləri və göstəriciləri

No	OMF, k.h.	Bərkimə dərəcəsi, %	Brinella görə bərklik, Mn/m <sup>2</sup>	Sıxılmada möhkəmlik, Mn/m <sup>2</sup>	Vikaya görə istiliyə davamlılıq, K
1	10	80	200	170	458
2	15	88	280	190	478
3	20	92	310	210	483
4	25	95	335	220	488
5	30	95	340	220	483
6	40	90	280	190	478
7	50	85	205	175	468

### 1.5 Oliqometilfenolun qələvi mühitdə molekulyar oksigenlə oksidləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları və makroaroksil radikalların alınması

Tədqiqatlar göstərir ki, OMF, qələvi mühitdə (NaOH) metanolda, etanolda və suda məhlulları molekulyar oksigenlə intensiv şəkildə qarşılıq təsirdə olur. Həllədicinin təbiətindən asılı olmayaraq OMF-in oksidləşmə prosesi oksigenin sabit təzyiqində aşağıdakı kinetik tənliklə ifadə olunur:

$$-d [\text{OMF}] / dt = k_1 [\text{OMF}] [\text{NaOH}]$$

$[\text{NaOH}] > [\text{OMF}]$  və  $[\text{NaOH}] = \text{const}$  şərtində:

$$-d [\text{OMF}] / dt = k [\text{OMF}]$$

Temperaturun artması həm su, həm metanol, həm də etanol mühitlərində oksidləşmə prosesinin intensivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur. Muxtəlif temperaturalarda oksigenin sabit təzyiqində və qələvinin oliqomera görə izafi qatılığında hesablanan sürət sabitlərinin qiymətləri kifayət qədər yüksəkdir. Belə ki,  $[\text{OMF}]_0 = 0.12 \text{ mol/l}$  və  $[\text{NaOH}]_0 = 0.20 \text{ mol/l}$  götürüldükdə 303, 313 və 323K-də reaksiyaların başlanğıc sürətinin qiymətləri müvafiq olaraq  $3.32 \cdot 10^{-4}$ ,  $8.40 \cdot 10^{-4}$ , və  $23.0 \cdot 10^{-4}$  (suda),  $4.30 \cdot 10^{-4}$ ,  $9.97 \cdot 10^{-4}$ , və  $26.6 \cdot 10^{-4}$ , (metanolda) və  $4.54 \cdot 10^{-4}$ ,  $12.7 \cdot 10^{-4}$ , və  $30.2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$  (etanolda) həmin temperaturlara uyğun sürət sabitlərinin qiymətləri isə  $2.82 \cdot 10^{-3}$ ,  $7.01 \cdot 10^{-3}$  və  $19.2 \cdot 10^{-3}$  (suda),  $3.43 \cdot 10^{-3}$ ,  $8.32 \cdot 10^{-3}$  və  $22.2 \cdot 10^{-3}$  (metanolda) və  $3.78 \cdot 10^{-3}$ ,  $10.6 \cdot 10^{-3}$  və  $25.2 \cdot 10^{-3}$   $\text{dəq}^{-1}$  (etanolda) təşkil edir. Su, metanol və etanol mühitlərində reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin müvafiq qiymətləri 85.1, 80.2 və 76.6 kC/mol-a bərabərdir. Aydın olur ki, həllədicini kimi götürülən su-metanol-etanol sırasında OMF-in  $\text{O}_2 + \text{NaOH}$  iştirakında oksidləşmə reaksiyasının sürət və sürət sabitlərinin qiymətlərində artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma tendensiyası özünü büruzə verir.

Oliqonaftollların və izomer benzoldiolların qələvi mühitdə molekulyar oksigenlə oksidləşməsi reaksiyası nəticəsində stabil makronaftoksil radikallarının alınması məlumdur. Stabil makroaroksil radikalları, həmçinin, qoşulmuş əlaqələr sisteminə malik oliqo-4-tilfenolun analoji çevrilməsi yolu ilə də alına bilər. Bu tip makroradikallar yüksək elektrik keçiriciliyi və paramaqnit, elektrondəyişdirici, antioksidant və antistatik xassələr göstərir. Belə xassələr toplusu makroaroksil radikallarının

polimer materiallara antioksidant və antistatik əlavələr kimi istifadə olunması üçün imkanlar açır.

Hidroksil və  $\text{CH}_3$  qruplarının benzol halqasında 1,4-vəziyyətlərdə yerləşməsi keton $\leftrightarrow$ enol keçidini asanlaşdırır və, nəticədə para-metilfenol manqalarının oksidləşmə reaksiyaları daha mülayim şəraitlərdə aparıla bilər. Bundan əlavə metil qrupunun benzol halqasında hidroksil qrupuna nəzərən para-vəziyyətdə yerləşməsi nəticəsində fenoksil tipli radikal mərkəzlərdə cütləşməmiş elektronun rezonans stabilizləşməsində iştirak edə bilər və radikal mərkəzlərin stabilliyini artırır. Oliqometilfenol əsasında makroaroksil radikallarının sintezinin optimal şəraiti belədir:  $[\text{OMF}]_0=0.45\text{ mol/l}$ ;  $[\text{NaOH}]_0=0.5\text{ mol/l}$ ;  $T=298\text{ K}$  və  $\tau=45\text{ dəq}$ . Qeyd etmək lazımdır ki, oliqometilfenol əsasında makroaroksil radikallarının alınması reaksiyalarında son məhsulda təyin edilən paramaqnit mərkəzlərin miqdarı temperaturdan və reaksiya müddətindən ekstremal şəkildə asılı olur. Sintezi şəraitindən asılı olaraq makrometilfenoksil radikallarında paramaqnit mərkəzlərin qatılığı  $3.0\div 5.6\cdot 10^{18}$  spin/qr intervalında dəyişir. Optimal alınma şəraitində sintez olunmuş stabil makrometilfenoksil radikallarında paramaqnit mərkəzlərin qatılığı  $5.6\cdot 10^{18}$  spin/qr təşkil edir. Makrometilfenoksil radikalları havada, 373 K temperatura kimi qızdırıldıqda paramaqnit mərkəzlərinin qatılığı nisbətən artır. Lakin makrometilfenoksil radikalları vakuumda ( $10^{-1}$  tor) qızdırıldıqda paramaqnit mərkəzlərin qatılığı müəyyən qədər azalır. Bu hadisənin səbəbi birinci halda işiliklə həyəcanlanan paramaqnetizm effektinin meydana çıxması və ikinci halda isə hava oksigeninin təsiri ilə yüksək temperaturalarda daha dərin oksidləşmə prosesinin getməsi ola bilər.

OMF və onun əsasında alınmış makrometilfenoksil radikalları (MMFR) yarımkəçirici xassələri göstərir, belə ki, müxtəlif miqdarda paramaqnit mərkəzlər (PMM) saxlayan OMF nümunələrinin elektrik keçiriciliyi temperaturun yüksəlməsi zamanı eksponensial qanunla artır. Bu zaman nümunələrin tərkibində PMM-in qatılığının yüksəlməsi onların həm sabit, həm də dəyişən elektrik sahəsində elektrik keçiriciliyinin kəskin şəkildə artması ilə nəticələnir.

Volt-Amper asılılıqları müxtəlif miqdarda PMM saxlayan nümunələr üçün gərginliyin geniş dəyişmə intervalında ( $10\div 1000\text{ V}$ ) xəttidir, lakin PMM-in qatılığının  $3.3\cdot 10^{17}$ -dən  $5.6\cdot 10^{18}$  spin/q-a kimi artması sistemdən keçən cərəyanın gücünün təxminən üç tərtib yüksəlməsinə səbəb olur.

Müxtəlif miqdarda PMM saxlayan MMFR nümunələrinin dielektrik itkisi bucağının tangensinin ( $\text{tg}\delta$ ) tezlikdən ( $f$ ) asılılığı aşağı tezlik intervallında daha kəskin şəkildə müşahidə edilir, la-

kin bütün baxılan tezliklərdə nümunənin tərkibində PMM-in qatılığının artması ilə  $tg\delta$ -nın qiymətlərində nəzərə çarpan artım qeydə alınır. Bu onu göstərir ki, müxtəlif miqdarda PMM saxlayan OMF, yəni MMFR nümunələri üçün  $tg\delta$  PMM-in qatılığından funksional şəkildə asılıdır.  $10^2 \div 10^8$  Hz tezlik intervallarında MMFR nümunələrinin elektrik keçiriciliyi onların tərkibində PMM-in qatılığının artması ilə yüksəlir, xüsusi elektrik keçiriciliyi ( $\sigma$ )  $f$ -in geniş intervalda yüksəldilməsi zamanı üstlü funksional asılıqla artır  $\sigma \sim \omega^n$ , burada  $\omega = 2\pi f$  və PMM-in qatılığının yüksəlməsi ilə  $f < 10^6$  tezliklərdə  $n$ -in qiyməti 1.0-dan 0.8-ə kimi azalır. Elektrik keçiriciliyinin tezlikdən müşahidə edilən qaydada asılılıqları və polimer yarımkəçiricilərdə cərəyan daşıyıcılarının nisbətən az mütəhərriqliyi belə nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, MMFR və OMF nümunələrində dəyişən elektrik sahəsində yükün ötürülməsi Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış mərkəzlər arasında sıçrayışla həyata keçir. Belə hallar üçün nümunənin elektrik keçiriciliyi Pollak tərəfindən verilmiş asılıqla təyin olunur və bu tənliyin köməyi ilə aparılan hesablamalar göstərdi ki, paramaqnit mərkəzlərin qatılığı Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış vəziyyətlərin sıxlığını müəyyənləşdirən əsas amildir.

Məlumdur ki, polikonyuqə olunmuş əlaqələr sisteminə malik yüksəkmolekullu birləşmələri müxtəlif təbiətli agentlərlə işləməklə, yəni legirləşmə aparmaqla həm solitonların, həm də polyonların miqdarını və stabilliyini artırmaq və nəticədə onların elektrik keçiriciliyini yaxın metal keçiriciliyinə qədər yüksəltmək mümkündür. Bununla əlaqədar, 573 və 673 K-də həm havada termiki işləmə, həm də molekulyar bromla legirləşmə yolu ilə OMF nümunələri alınmış, 373÷383 K temperaturunda stabilləşdirildikdən sonra, 295÷383 K intervalında elektrik keçiriciliyi öyrənilmişdir. 573K və 673K temperaturlarda termiki işləmə yolu ilə alınmış nümunələri üçün 295 K-də ölçülmüş  $\sigma$   $5.1 \times 10^{-11}$  və  $6.2 \times 10^{-10} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  təşkil etmişdir və temperaturun 393 K-ə qədər yüksəldilməsi zamanı müvafiq olaraq  $1.2 \times 10^{-10}$  və  $1.1 \times 10^{-9} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -ə kimi artmışdır. 573 K və 673 K-də bromla legirlənmiş nümunələrin elektrik keçiriciliyi 295K-də  $8.5 \times 10^{-10}$  və  $1.1 \times 10^{-8} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  olmuş və 393 K-ə qədər qızdırıldıqda uyğun olaraq  $8.5 \times 10^{-9}$  və  $5.8 \times 10^{-7} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  qiymətlərinə qədər yüksəlmişdir. Hesablamalar göstərir ki, hər iki yolla alınmış OMF nümunələrinin aşağı temperatur sahəsində (295÷393 K) elektrik keçiriciliyi  $lg\sigma \cdot T^{-1/4}$  koordinatlarında düz xəttlər verir, yəni bu za-



man məlum Mott asılılığına tabe olan sıçrayış keçiriciliyi reallaşır.

Oliqo-4-metilfenolun molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə asanlıqla oksidləşərək yüksək elektrik keçiriciliyinə malik makrometilfenoksil radikalına çevrilməsi qabiliyyəti onun epoksid qatranlarına, termoplastlara və termoelastoplastlara antistatik xassələr aşılayan əlavə kimi istifadə edilməsinə imkan verir. OMF-in (20÷50k.h.) ED-qatranı ilə (100k.h.) kompozisiyaları mərhələli temperatur rejimində bərkidildikdən sonra  $8.0 \cdot 10^{13} \div 5.4 \cdot 10^{12}$  Om xüsusi səthi müqavimətə ( $\rho_s$ ) malik olur. OMF-in kompozisiyaların tərkibində miqdarının artması ilə  $\rho_s$ -in azalması müşahidə olunsa da, onlar dielektrik xassəli materiallardır. Lakin bərkidilmiş kompozisiyaların səthini NaOH-ın etanolda 10%-li məhlulu ilə havada işlədikdə onlar antistatik xassəli ( $\rho_s = 5.6 \cdot 10^9 \div 8.5 \cdot 10^7$  Om) materiallara çevrilir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu zaman OMF həm də ED-20 qatranının bərkidicisi funksiyasını da yerinə yetirir. OMF sənayedə istehsal edilən termoplastlar üçün də antioksidant və antistatik xassəli əlavə kimi istifadə edilə bilər. Belə ki, aşağı sıxlıqlı polietilenin və ya polistiroulun (100 k.h.) tərkibinə 5÷25 k.h. miqdarında daxil edilməsi ilə  $\rho_s$ -in qiymətləri uyğun olaraq  $2.5 \cdot 10^{14} \div 8.5 \cdot 10^{13}$  Om və  $5.3 \cdot 10^{14} \div 9.7 \cdot 10^{13}$  Om intervallarında azalır. Bu kompozisiyaların səthini havada qələvinin spirtdə məhlulu ilə işlədikdən sonra onların  $\rho_s$ -parametrinin qiymətləri kəskin şəkildə azalaraq  $6.3 \cdot 10^9 \div 9.7 \cdot 10^{13}$  Om (PE) və  $3.1 \cdot 10^9 \div 1.1 \cdot 10^7$  Om (PS) təşkil edir. OMF digər polimerlərə də antioksidant və antistatik xassəli aktiv əlavə kimi daxil edilə bilər. Biz ilkin tədqiqatlarımızda müəyyən etmişik ki, etilen-propilen-dien terpolimeri (EPDT) ilə propilenin 50/50÷80/20 k.h. intervallarında qarışıqlarından hazırlanmış termoplastik elastomerlərin xassələri qurum daxil edilməsi ilə gücləndirilə bilər. Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, müxtəlif tərkibli EPDT/PP termoplastik elastomer kompozisiyalarının morfoloji, reoloji və fiziki-mexaniki xassələrinin daha yüksək səviyyədə gücləndirilməsi daxil edilən qurumun müəyyən hissəsinin polifunksional, konyuqə edilmiş əlaqələr sistemində malik oliqo-4-metilfenolla əvəz edilməsi yolu ilə əldə edilə bilər. Belə ki, OMF öz təbiətinə görə qurumla müqayisədə, çoxsaylı aktiv funksional qruplar saxladığı üçün EPDT ilə daha güclü qarşılıqlı təsirdə olur. Belə qarışıq tərkibli doldurucudan istifadə edilməklə alınmış EPDT/PP termoplastik elastomer qarışıqlarının mikroquruluşlarının, reoloji və mexaniki xassələrinin öyrənilməsi göstərir ki, bu sistemlərdə də doldurucu hissəcikləri (qurum və OMF) kauçuk fazasında cəmləşir və elastomer-doldurucu qarşılıqlı təsirinin yüksəlməsi dinamiki bərkidilmiş nümunələrdə elastiklik xassə-

lərinin qurum ilə doldurulmuş uyğun tərkibli sistemlərlə müqayisədə azalması və  $E'$ ,  $E''$  və  $\text{tg}\delta$  parametrlərinin isə təxminən 1.15-1.23 dəfə artması ilə nəticələnir. Eyni zamanda antioksidant və elektrikkeçirmə xassələrinə malik OMF-in daxil edilməsi bu materialların termostabilitiyini və istismar müddətini artırmaqla yanaşı onlara antistatik xassələr də aşılayır. Belə ki, EDTP/PP=50:50 və 60:40 nisbətində hazırlanan qarışıqların tərkibinə doldurulan qurumun (60 k.h.) 20, 30 və 50%-ni OMF ilə əvəz etməklə alınan dinamiki bərkidilmiş materialların xüsusi səthi müqaviməti müvafiq olaraq  $5.6 \cdot 10^9$ ,  $1.3 \cdot 10^8$ ,  $8.7 \cdot 10^8$  və  $7.1 \cdot 10^9$ ,  $2.5 \cdot 10^8$ ,  $9.2 \cdot 10^8$  Om təşkil edir, yəni bu materiallar antistatik xassəlidir və istismar zamanı onların səthində statik elektrik yüklərinin toplanması baş vermir.

Müəyyən edilmişdir ki, OMF-in çox çüzi miqdarı (~0.13%-ə kimi) ASPE-nin kristal fəzasına daxil olur. OMF-in yalnız ~1.5-2.0 %-i ASPE-nin amorf fəzası ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Hazırlanmış müxtəlif tərkibli kompozisiyaların möhkəmlik və deformasiya göstəriciləri təyin edilmişdir. Aydın olmuşdur ki, ASPE-nin tərkibinə ~ 5% -ə kimi OMF-in daxil edilməsi bu göstəricilərdə kəskin dəyişikliklər yaratmır; belə ki, dartılmada axma həddi 8,2 Mpa-dan 8.7 MPa-a qədər artır, dartılmada möhkəmlik həddi 13.0-11.4 MPa intervalında azalır, nisbi uzanma isə əvvəlcə bir qədər (560%-ə 450%-ə kimi) azalır (OMF-in ~1.0% miqdarına kimi), sonra isə OMF-in 1÷5% miqdarında yenidən 520%-ə kimi yüksəkdir.

Qeyd edildiyi kimi OMF qoşulmuş əlaqələr sistemli polifunksional yüksəkmolekullu birləşmələr sinfinə məxsus olub stabil paramaqnit və özünəməxsus elektrik xassələrinə malikdir. Onun dielektrik xassəli matrisdə, məsələn ASPE-də paylanması, yuxarıda göstəriləndiyi kimi antistatik xassəli (OMF-in miqdarının 15%-dən yüksək qiymətlərində) və elektret xassəli (OMF-in miqdarının 5%-dən kiçik qiymətlərində) polimer materialların yaradılmasına imkan verir.

## **2.Fenol rezol qatranlarının dolmamış və müxtəlif nanokompozit hallarının işlənilməsi, hazırlanması, turşu ilə vulkanlaşdırılması və termiki stabil xassələri**

Fərqli şəraitdə hazırlanmış fenol qatranlarının müxtəlif qatılıqlı turşular, katalizatorlar iştirakında vulkanlaşma prosesi həm doldurucular olmadan, həm də nanodoldurucu iştirakı ilə tədqiq edilmişdir, həmçinin, göstərilən amillərin və nanodoldurucunun miqdarının hazırlanan məhsu-

lun termikidavamlılıq xassələrinə təsirinin xarakterinin müəyyənləşdirilməsinə cəhd edilmişdir.

## **2.1. Fenol qatranlarının müxtəlif tip katalizatorların iştirakı ilə sintezinin və vulkanlaşdırılmasının tədqiqi**

Geləmələgəlmə ( $t_G$ ) və vulkanlaşma ( $t_C$ ) zamanları müxtəlif formaldehid/fenol (F/P) nisbətlərində, turşunun müxtəlif qatılıq və müxtəlif katalizatorların fərqli miqdarlarında qiymətləndirilmişdir. Bütün dəyişdirilən amillərin təsiri ayrılan və ya udulan istiliyə görə tədqiq edilmişdir. F/P nisbətlərinin 1.2, 1.4 və 1.6 sırasında yüksəlməsi hidrokسيمetil (-CH<sub>2</sub>OH) qruplarının daha yüksək miqdarının formalaşmasına səbəb olur. Daha yüksək F/P nisbətində malik olan nümunələrdə artıq formaldehid vulkanlaşma prosesini intensivləşdirir və  $t_G$ -ni azaldır. Turşunun qatılığı 20%-dən yuxarı olduqda geləmələgəlmə temperaturu kəskin şəkildə aşağı düşür, vulkanlaşma prosesinin sürəti nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Turşunun sistemdə qatılığının artırılması  $t_C$  –nin azalması ilə nəticələnir, F/P nisbəti azaldıqca  $t_C$  –nin qiyməti artır. Başqa sözlə, F/P nisbətinin artması  $t_G$ - $t_C$  parametrinin yüksəlməsinə səbəb olur. Belə ki, F/P qiyməti artdıqca sistemdə hidrokسيمetil qrupları saxlayan aralıq birləşmələrin alınma prosesi daha da intensivləşir və dərinləşir, nəticədə gel forması daha qısa müddət ərzində əmələ gəlir. Turşunun yüksək miqdarda istifadə edilməsi hallarında vulkanlaşma zamanı istiliyin ayrılması daha intensiv şəkildə reallaşır.

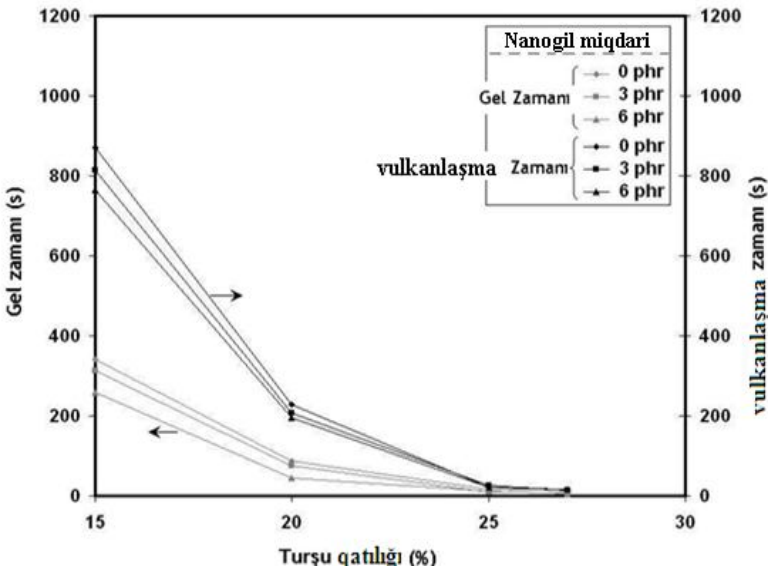
Turşunun eyni qatılığında NH<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> və NaOH sırasında katalizatorlardan istifadə etməklə alınan qatranların vulkanlaşması zamanı  $t_C$  və  $t_G$ -nin qiymətlərində azalma müşahidə edilir. NaOH, daha güclü əsas kimi, gel və vulkanlaşma zamanlarını daha çox azaldır. Katalizator kimi NaOH-dan istifadə etdiklə hidrokسيمetil funksional qruplarının miqdarı daha yüksək olur, ki bu da geləmələgəlmə və vulkanlaşma proseslərinin hər ikisini kəskin şəkildə intensivləşdirir. NaOH ilə müqayisədə, Ba(OH)<sub>2</sub> və NH<sub>3</sub> iştirakı ilə makromolekullarda yaranan hidrokسيمetil qruplarının miqdarı nisbətən az olur və nəticədə daha böyük  $t_C$ - $t_G$  Ba(OH)<sub>2</sub> və NH<sub>3</sub> istifadə edildikdə əldə edilir. Ba(OH)<sub>2</sub>-nin katalizator kimi istifadə edilməsi prosesi daha əlverişli rejimdə aparmağa imkan verir.

Qatranların bərkiməsini öyrənmək üçün müxtəlif güclü turşular H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> və HOOC-COOH katalizator kimi yoxlanıldı. HCl kimi güclü turşu qatranı aşağı  $t_C$  və  $t_G$  ilə şəbəkələndirir. Həmçinin, reaksiya HCl-un qatılığının <15%-də başlanır və 30% ində tamamlanır.

$H_2SO_4$  iştirakı ilə vulkanlaşma onun 25%-dən yüksək qatılığında başlanır və nisbətən yavaş sürətlə reallaşır. Bundan əlavə,  $H_2SO_4$ -ün kritik qatılığı HCl ilə müqayisədə daha yüksəkdir.  $H_2C_2O_4$  və  $H_3BO_3$  iştirakı ilə vulkanlaşma zamanı qatranların  $t_C$  və  $t_G$  göstəriciləri çox böyükdür və bu turşular vulkanlaşdırıcı agent kimi təsir edə bilmir.

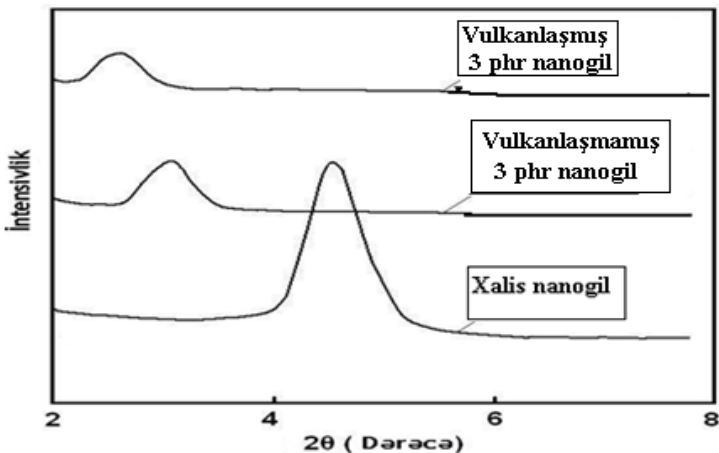
Bu göstəricilər vulkanlaşmamış kompozisiyalarda sistemin qarışdırılması və gil-qatran makromolekulların qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır. Vulkanlaşmış qatranlarda isə vulkanlaşma zamanı aşağı molekullu maddələrin ayrılması, köpük əmələ gəlməsi, gil-qatran qarşılıqlı təsiri XRD diaqramlarında  $2\theta$  bucağının daha da kiçilməsinə gətirib çıxarır.

Əldə edilmiş nəticələri nəzərə alaraq fenol-formadehid qatranlarının nanogil ilə kompozisiyalarının alınmasında katalizator kimi  $Ba(OH)_2$ , vulkanlaşdırıcı agent kimi xlorid turşusundan istifadə edilmişdir. Qatran F/P=1.4 nisbətində hazırlanmış və nanogilin müxtəlif miqdarlarında kompozisiyanın  $t_C$  və  $t_G$  parametrləri götürülən turşunun qatılığından asılı olaraq öyrənilmişdir (şəkl.2).



**Şəkil 2.** Nanokompozitlərin  $t_C$  və  $t_G$  parametrlərinin vulkanlaşma zamanı turşunun qatılığından asılılıqları. F/P-1.4, katalizator – $Ba(OH)_2$ , turşu– HCl Müəyyən edilmişdir ki, doldurucu kimi daxil edilən gil turşunun yüksək qatılığında  $t_C$  və  $t_G$ -nin qiymələrinə praktiki olaraq təsir etmir, lakin gilin nano ölçülü hissəcikləri makromolekullarla qarşılıqlı təsirdə olub zəif də olsa şəbəkələr kimi özünü göstərir və gilin daha yüksək miqdarında bu effekt ortaya gəlir. Belə ki, vulkanlaşma zamanı  $t_G$  və  $t_C$  azalır. 3 saylı

şəkildə nanogilin, vulkanlaşmamış və vulkanlaşmış kompozisiyanın tərkibində nanogilin (3 k.h) XRD spektrləri təqdim olunmuşdur. Spektrlərdən görünür ki, individual gil quruluşunun əsas piki  $4.6^\circ$ -də qeyd alınır. Bu parametr vulkanlaşmamış kompozisiya üçün  $3.1^\circ$ -də, vulkanlaşmış nanokompozitdə isə  $2.6^\circ$  təşkil edir.



**Şəkil 3.** Nanogilin iştirakı ilə vulkanlaşmamış və vulkanlaşmış nanokompozitlər üçün XRD difraksiyası (3 k.h. nanogil, F/P-1.4, katalizator-  $Ba(OH)_2$ , turşu- HCl 20% qatılıqlı).

## 2.2. Sintez edilmiş fenol qatranlarının termiki davamlılıq xassələrinin tədqiqi

Nümunələrin istiliyə davamlılığını tədqiq etmək üçün termoqrammetrik analiz (TQA) metodundan istifadə edilmiş və termiki destruksiyanın başlanğıc temperaturu ( $T_D$ ) müəyyənləşdirilmişdir. Müxtəlif F/P nisbətlərində  $Ba(OH)_2$  katalizatoru iştirakı ilə alınmış və turşunun (HCl) müxtəlif qatılıqlarında vulkanlaşdırılmış qatranlarda  $T_D$ -nin qiymətləri müqayisə edilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, istənilən F/P nisbətində vulkanlaşmamış qatranlar üçün  $T_D$ , vulkanlaşmış uyğun şərait

də alınmış qatranın analogi göstəricisindən aşağıdır, yəni üçölçülü quruluşa keçid almış materialın istiliyə davamlılığının yüksəlməsinə səbəb olur. F/P nisbətinin artması vulkanlaşmamış qatranın termiki davamlılığının aşağı düşməsi ilə nəticələnir. Belə ki, F/P nisbətinin 1.2, 1.4 və 1.6 olduğu hallarda  $T_D$  müvafiq olaraq  $383$ ;  $370$  və  $363^\circ S$  təşkil edir. Vulkanlaşmış qatranlar üçün  $T_D$ -f (F/P) asılılığı bunun əksinədir, yəni

F/P nisbətının artması ilə  $T_D$ -nin yüksəlməsi müşayiət olunur. Bunun səbəbi birinci halda F/P-nin artması ilə qatran makromolekullarında fenol fraqmentinin kütlə hissəsinin azalması, ikinci halda reaksiyayaqabil metilol fraqmentlərinin kütlə payının artması ilə şəbəkəlmə prosesinin daha dərin getməsidir. Doğrudan da vulkanlaşdırıcı agentin–HCl turşusunun qatılığının ~20%-ə kimi artırması vulkanlaşdırılmış qatranın  $T_D$  göstəricisini yüksəldir. Asılılıqlardan aydın olur ki, F/P nisbətinin 1.4 və 1.6 və turşunun qatılığının >20% qiymətlərində vulkanlaşdırılmış qatranın  $T_D$  parametrinin qiymətlərində müəyyən qədər azalma tendensiyası vardır. Ehtimal etmək olar ki, turşunun yüksək qatılığında şəbəkəlmə prosesi ilə yanaşı makromolekulların destruksiya da baş verir, nəticədə daha nizamlı torvari quruluşun yaranması çətinləşir və  $T_D$  göstəricisi aşağı düşür.

Göstərilmişdir ki, istənilən F/P nisbətində vulkanlaşdırıcı agentin qatılığının ~20%-ə kimi artırılması alınmış nümunələrin termiki destruksiya zamanı kütlə itkisinin azalması ilə nəticələnir. Bu azalma F/P nisbətinin qiymətinin artması ilə daha kəskin şəkildə özünü büruzə verir. Vulkanlaşdırıcı agentin qatılığının ~20%-ə kimi artırılması zamanı qatranda şəbəkəlmənin həm dərinliyini, həm də sıxlığını artırır. Turşunun qatılığının ~20%-dən yüksək götürülməsinə ehtiyac qalmır; belə ki, tələb olunan effektiv şəbəkə quruluşunun formalaşması onun ~20%-li məhlulunun iştirakı ilə tam reallaşır. Təbiidir ki, F/P nisbətinin artması ilə reaksiyayaqabil metilol qruplarının miqdarı daha çox olur, nəticədə temperaturun təsirinə davamlı effektiv torvari quruluş daha intensiv şəkildə formalaşır.

Aydın olur ki,  $NH_3 < Ba(OH)_2 < NaOH$  sırasında, yəni katalizatorun əsaslıq gücü artdıqca eyni şəraitdə sintez edilmiş və vulkanlaşdırılmış nümunələrin termiki davamlılıq göstəriciləri daha yüksək ( $T_D$ -artır və  $\Delta_w$  azalır) olur. Bu katalizatorun təbiətindən asılı olaraq sintez edilmiş rezol qatranlarının tərkibi və quruluşu ilə əlaqədardır. Katalizator tipinin alınmış vulkanlaşdırılmış qatranın termostabilliyinə təsiri o qədər kəskin şəkildə fərqlənmir. Bu təbiidir, çünki son məhsulun istiliyə davamlılıq göstəriciləri onun şəbəkə quruluşu ilə müəyyən edilir ki, sonuncu da əsas etibarlı ilə qatranın vulkanlaşması mərhələsində formalaşır. Lakin qatranın sintezi zamanı istifadə edilən katalizatorun miqdarı sintez edilmiş və vulkanlaşdırılmış nümunələrin termiki destruksiya göstəricilərinə nəzərə çarpan təsir göstərir. Katalizatorun miqdarı artanda,  $T_D$  artır və  $\Delta_w$  azalır. Nəhayət, sintez edilmiş rezol qatranlarının nanogillərlə kompozisiyalarının termiki destruksiya zamanı iştiliyədavamlılıq xassələrinin tədqiqi də maraqlı doğuran məsələdir və biz eyni şəraitdə, lakin doldu-

rucunun müxtəlif miqdarlarında alınmış və vulkanlaşdırılmağa uğradılmış nümunələrin termiki davamlılıq göstəricilərini müəyyən etmişik. Əldə edilmiş nəticələr göstərir ki, eyni şəraitdə sintez edilmiş və vulkanlaşdırılmış qatranların tərkibinə 1.0-6.0 k.h. nanogil hissəciklərinin daxil edilməsi termiki davamlılıq göstəricilərinin nəzərə çarpacaq dərəcədə yaxşılaşması, yəni  $t_D$ -nin artması ( $\sim 420\div 470^\circ\text{S}$ -dən  $\sim 520\div 585^\circ\text{S}$ -yə kimi) və  $\Delta w$ -nin azalması ( $\sim 55\div 47\%$ -dən  $\sim 15\div 10\%$  -ə kimi) ilə müşayiət olunur. Maraqlıdır ki, bu göstəricilərin kəskin müsbət dəyişməsi doldurucunun məhz az miqdarında ( $\sim 1.0$ - $3.0$  k.h.) baş verir.

**Cədvəl 5.** Nanogilin miqdarının kompozisiyaların  $T_D$  və  $\Delta W$  göstəricilərinə təsiri

Turşunun qatılığı (%)	Deq. hərarəti			$\Delta w$ (%)		
	Əlavə edilən nanogilin kütlə hissəsi					
	0.0	3.0	6.0	0.0	3.0	6.0
15	419.2	450	470	100	52.8	46.2
20	576	584.2	593.3	100	22.2	18.4
25	572	589.8	601.7	100	13.8	11.4
27	569.6	588	601.7	100	11.4	9.8

## NƏTİCƏLƏR

- Müəyyən edilmişdir ki, 4-metilfenol  $\text{O}_2+\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  və  $\text{NaOCl}$  kimi oksidləşdiricilərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarına girir və bir-biri ilə aromatik halqaların C-C rabitəsi ilə birləşib polikonyuqə olunmuş əlaqələr sistemi yaradan metilhidroksifenilen manqalarından təşkil olunmuş makromolekullardan ibarət reaksiya-yaqabil oliqomerlər əmələ gətirir.
- Aşkar edilmişdir ki, 4-metilfenol göstərilən oksidləşdiricilərin iştirakı ilə polikondensləşmə reaksiyaları induksiya müddəti komponentlərin qatılığının və temperaturun artması ilə azalır. Reaksiyalar monomerin və oksidləşdiricinin qatılığına görə birinci tərtibə malik olur.
- 4-Metilfenolun  $\text{O}_2+\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOCl}$  və  $\text{H}_2\text{O}_2$  iştirakı ilə polikondensləşmə reaksiyalarının sürət sabtlərinin və aktivləşmə enerjilərinin

- qiymətləri hesablanmış və mexanizmi təklif olunmuşdur. Aydınlaşdırılmışdır ki, metilfenoksil tipli radikalların əmələ gəlməsi bu proseslərin həlledici mərhələsidir.
4. Göstərilmişdir ki, oliqometilfenol  $O_2+NaOH$  iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyası oksigenin sabit təzyiqində oliqomerin və qələvinin qatılığına görə birinci tərtibə malik olur, qələvinin sabit izafi qatılığında isə psevdo birinci tərtib kinetik tənliklə ifadə olunur. Bu reaksiyanın sürət sabitlərinin və aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri tapılmış və aydın edilmişdir ki, həlledici kimi götürülən su < metanol < etanol sırasında oliqometilfenolun oksidləşməsinin sürət sabitlərinin qiymətlərində artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma tendensiyası müşahidə edilir. Stabil makrometilfenoksil radikalları sintez olunmuşdur.
  5. Oliqometilfenolun epixlorhidrin və epoksid qatranı ilə reaksiyaları aparılmış, onların kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri tapılmışdır. Oliqometilfenol əsasında yeni istiliyədavamlı və yüksək adgeziya və fiziki-mexaniki xassələr toplusuna malik poliepoksidlər, propilxlorhidrin efirləri və epoksibirgəpolimerlər sintez edilmiş və xassələri tədqiq olunmuşdur.
  6. Fenol ilə formaldehidin əsas xarakterli müxtəlif güclü katalizatorların iştirakı ilə kondensləşmə reaksiyaları və vulkanlaşma prosesi DSK metodu ilə tədqiq olunmuş, aşağı temperaturlarda strukturlaşma bilən qatranların alınmasının əlverişli katalizatorları (  $Ba(OH)_2$  və  $NaOH$  ) bərkidiciləri (  $HCl$  və  $H_2SO_4$  ) və optimal parametrləri müəyyənləşdirilmişdir.
  7. Tapılmış əlverişli şəraitdə fenolaldehid qatranlarının nanogil hissəcikləri iştirakı ilə in situ sintezi aparılmış və alınmış nanokompozisiyaların xassələri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, sintez prosesi zamanı cəmi 3.0÷6.0 % nanogilin daxil edilməsi alınan nanokompozisiyaların fiziki-mexaniki xassələrinin və termiki destruksiyanın başlanma temperaturunun nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksəlməsinə (~ 420÷ 470°S-dən ~520÷ 585°S-yə kimi) və destruksiya zamanı kütlə itkisinin kəskin şəkildə azalmasına (~ 55÷47 % -dən ~15÷10%-ə kimi) səbəb olur.

### **Dərc olunmuş elmi əsərlər:**

1. Kasebi F.S., Məmmədov B.Ə. Oliqometilfenolların sintezi və xassələrinin tədqiqi./ Ulu öndər Heydər Əliyevin anadan olmasının 86-cı il dönümünə həsr olunmuş “Kimya və ekologiyaın aktual



- problemləri” mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, may 2009, s.87-89.
2. Kasebi F.S., Məmmədov B.Ə. 4-Metilfenolun oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasının qanunauyğunluqları və məhsullarının tədqiqi /AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 80-illik Yubileyinə həsr olunmuş Neft Kimyası üzrə VII Bakı Beynəlxalq konfransı, oktyabr 2009, s.248-249.
  3. Azar A.A., Kasebi F.S. Carbon black-reinforced dynamically cured EPDM/PP thermoplastic lastomers. Morphology and reology, and dynamic mechanical properties,/ Journal of Applied Polymer Science, John Wiley and Sons, Inc. 2000, Vol.75, p.1127-1137
  4. Kasebi F.S., Məmmədov B.Ə. Oliqometilfenolların alınması və xassələri / Kimiya problemləri jurnalı 2010, №3, c.461-464.
  5. Kasebi F.S., Məmmədov B.Ə., Əliyeva D.N., İsmaylova Ç.H. 4-Metilfenolun hidrogen peroksid iştirakı ilə oksidləşdirici polikondensləşməsi / Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2011, N2, s.26-32 .
  6. نشریه علمی دانشگاه آزاد / بررسی پخت دینامیکی EPDM/PP و رابطه آن با خواص اسلامی, 1383
  7. Kasebi F.S., Mamedov B.A., Alieva D.N., Akhmedova G.S., Ismailova Ch.O. Investigation of regularities and products of the oxidative polycondensation of 4-methylphenol by aqueous solution of sodium hypochlorite / J. Novation. Periodical Scientific Journal. 2011, N 5, p.100-106.
  8. Kasebi F.S., Alieva D.N., Akhmedova G.S. Preparation of oligomethylphenols and electro-conducting, antistatic and electret polymer compositions on other basis,/ Polymer Fibres 2010 The 6th International specially high performance polymer fiber conference, Edinburgh Scotland, UK 2010 July (sec.113)
  9. Kasebi F.S. , Gezaz S.M., Mamedov B.A. Preparation, acid curing and thermal stability of various formulated phenolic resole resins: Unfilled and nanocomposites,/ International journal of Polymeric Materials, London 2012, Vol.61, N 5, p. 323-340.
  10. Əliyeva D.N., Kasebi F.S., Məmmədov B.Ə. 4-Metilfenolun qələvi mühitdə molekulyar oksigen iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsi. SDU “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” Respublika elmi konfransının materialları. 2009, s.102-103.
  11. Kasebi F.S., İsmaylova Ç.H., Məmmədov B.Ə. Oliqo-4-Metilfenolun epixlorhidrin və ED-20 qatranı ilə reaksiyalarının qanunauyğunluqları

rının və məhsullarının tədqiqi / Kimiya problemləri jurnalı 2011, N1, s.41-50.

12. Kasebi F.S., Mamedov B.A. Investigation of acid curing and thermal stability of various formulated phenolic resole resins nanocomposites, / Polymer Processing Society, Asia/Australia Regional Meeting (PPS), Kish Island, Iran, 2011, p. 27.
13. Kasebi F.S., Mamedov B.A. Investigation of regularities and productions of the oxidative polyc-ondensation of 4-methylphenol by aqueous solution of sodium hypochlorite, / Polymer Processing Society, Asia/Australia Regional Meeting (PPS), Kish Island, Iran, 2011, p.43.
14. Kasebi F.S., Maşayeva S.S., Məmmədov B.Ə. Oliqometilfenolun sənayedə istehsal edilən polimerlərlə antistatik kompozisiyaları. / AMEA akademik A.A. Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” mövzusunda Respublika Elmi konfransının materialları, Sumqayıt, 2013, s. 140-143.
15. Kasebi F.S., Maşayeva S.S., Məmmədov B.Ə. Rezol fenol-formaldehid qatranlarının nanogillə kompozisiyalarının və termiki davamlıq xassələrinin tədqiqi. / AMEA akademik M.F.Nağıyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2013, s.71-73.

## Касеби Форозан Сабер кызы

### Закономерности синтеза и свойства фенольных смол и их нанокomпозиций

#### *Реферат*

Диссертационная работа посвящена исследованию закономерностей получения и свойств фенольных смол - олигометилгидроксифениленов и олигометилгидроксифениленов и их композиций. Установлено, что 4-метилфенол в присутствии окислительных систем, таких как  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2 + \text{NaOH}$  образует олигомерные продукты. Макромолекулы этих полифункциональных полисопряженных олигомеров состоят из метилгидроксифениленовых звеньев. Найдены оптимальные параметры проведения реакции окислительной поликонденсации 4-метилфенола. Исследованы кинетические закономерности, определены значения кинетических и активационных параметров и предложен механизм для вышеуказанных реакций. Показано, что образование 4-метилфеноксильных радикалов является лимитирующей стадией в этих процессах.

Растворимые и плавкие олиго-4-метилфенолы показывают полупроводниковые, парамагнитные и электронообменные свойства. Исследованы кинетические закономерности и продукты окисления в присутствии  $\text{O}_2 + \text{NaOH}$ , а также реакции с эпихлоргидрином и смолой ЭД-20. Были синтезированы новые стабильные макрометилфеноксильные радикалы, полиэпоксиды и эпоксисополимеры. На основе олиго-4-метилфенола и промышленных смол, термопластов и термоэластопластов получены термостойкие и антистатические композиции с высокими эксплуатационными показателями.

Методом ДСК была изучена реакция конденсации фенола с избыточным количеством формальдегида в присутствии различных щелочных катализаторов и сшивающих агентов кислотной природы. Найдены эффективные катализаторы, сшивающие агенты и оптимальные параметры для получения фенолальдегидных олигомеров, способных к сшиванию при относительно низких температурных режимах. При выявленных оптимальных условиях в присутствии наноглины осуществлены реакции синтеза фенолальдегидных смол и получены нанокomпозиции с высокими теплофизическими и физико-механическими характеристиками.

**Kasebi Foroozan Saber**

**Regularities and properties phenolic resins and their  
nanocomposites**

*Summary*

The dissertation work has been devoted to the investigation of the regularities of preparation and properties of phenol systems – oligomethylhydroxyphenylenes, oligomethylenehydroxyphenylenes and their compositions. It has been established that 4-methylphenol in the presence of the oxidizing systems, such as NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>+NaOH form the oligomer products. The macromolecules of these polyfunctional polyconjugated oligomers consist of methylhydroxyphenylene links. The optimal parameters of carrying out of the oxidative polycondensation reaction of 4-methylphenol have been found. The kinetic regularities have been investigated, the values of kinetic and activation parameters have been determined and the mechanism for above-mentioned reactions has been proposed. It has been shown that the formation 4-methylphenoxy radicals is the limiting stage of these processes.

The solvable and meltable oligo-4-methylphenols show the semi-conducting, paramagnetic and electron-exchange properties. The kinetic regularities and oxidation products in the presence of O<sub>2</sub>+NaOH and also the reactions with epichlorohydrin and ED-20 resins have been investigated. New stable macromethylphenoxy radicals, polyepoxides and epoxy copolymers have been synthesized. On the basis of oligo-4-methylphenol and industrial resins, thermoplasts and thermoelastoplasts the thermal stable and antistatic compositions with high operational indices have been prepared.

By DSC method the condensation reaction of phenol with excess quantity of formaldehyde in the presence of various alkaline catalysts and cross-linking agents of acidic nature has been studied. The efficient catalysts, cross-linking agents and optimal parameters for preparation of phenol aldehyde oligomers capable for cross-linking at relatively low temperatures have been found. In revealed optimal conditions in the presence of nanoclay the reactions of phenol aldehyde resins have been carried out and the nanocompositions with high heat-physical and physical-mechanical characteristics have been prepared.



**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ им. акад.  
М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

**КАСЕБИ ФОРООЗАН САБЕР кызы**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА  
ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ И ИХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора философии по химии

**специальность: 2304.01 - Химия макромолекул**

**БАКУ-2014**