

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

Əlyazması hüququnda

RZAYEV RAMİL SULDUZ OĞLU

AROMATİK AMİNLƏRLƏ HİDROKSİARİLENLƏRİN
SOOLİQOMERLƏRİNİN VƏ ONLARIN KOMPOZİSİYALARININ
ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

2304.01-Makromolekullar kimyası

BAKI-2014

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Polimer materialları institutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru,
professor **B.Ə.Məmmədov**

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru,
professor **O.H. Əkbərov**

kimya elmləri doktoru,
professor **N.Ş. Rəsulzadə**

Aparıcı təşkilat: **AMEA Neft-kimya prosesləri
institutu (“Funksionol oliqomer-
lər” laboratoriyası)**

Dissertasiya işinin müdafiəsi “13”_06__ 2014-ci il saat ___-da Azərbaycan MEA-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 Azərbaycan MEA akad. M.F.Nağıyev adına Kimya problemləri institutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “___” _____ 2014-ci il tarixdə göndərilmişdir.

**Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, k.e.n., b.e.i.**

 **Əliyeva S.A.**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktualığı. Reaksiyayaqabil polifunksional oliqomerlər yeni effektiv əlaqələndiricilərin, örtüklərin, çoxlaylı plastiklərin və konstruksiya materiallarının yaradılması üçün daha geniş istifadə olunur. Belə maddələrə tərkibində müxtəlif funksional qruplar saxlayan polikonyuqə olunmuş əlaqələr sisteminə malik oliqomerlər də aiddir.

Tərkibində eyni zamanda həm amin, həm də hidrosil qrupları saxlayan polifunksional aromatik polikonyuqə olunmuş əlaqələr sisteminə malik sooliqomerlərin sintezi və tədqiqinə dair işlər çox azdır və epizodik xarakterlidir. Son zamanlar bu tip yüksəkmolekullu birləşmələrin termoplastlara, elastomərlərə və liflərə elektrikkeçirici əlavələr kimi daxil edilməsi və polimer yarımqeçirici materialların yaradılması və xassələrinin öyrənilməsinə çoxsaylı tədqiqat işləri həsr edilmişdir.

Bununla əlaqədar olaraq aromatik aminlərin hidrosiarilenlərlə oksidləşmə sopolikondensləşmə reaksiyalarının həyata keçirilməsi, tərkibində həm amin, həm də hidrosil qrupları saxlayan polikonyuqə olunmuş sooliqomerlərin alınması, onların xassələrinin və praktiki istifadə imkanlarının müəyyən edilməsi makromolekullar kimyasının maraqlı və aktual problemlərindən biridir.

İş AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun elmi-tədqiqat planı ilə əlaqədar yerinə yetirilmişdir (DQ №-si 0195A00412).

İşin məqsədi: anilin, 2-metilanilin və 1,4-diaminbenzolun 1,3-dihidrosibenzol və naftollarla oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının, alınan məhsulların tərkibinin, quruluşunun və xassələrinin sistemli şəkildə tədqiqi, tərkibində həm dihidrosifenilən və ya hidrosinaftilen, həm də fenilimin və ya fenilendiimin fraqmentləri saxlayan sooliqomerlərin və onların əsasında istiliyə-davamlı və elektrikkeçirici kompozisiyaların yaradılmasıdır.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

-2-Metilanilin (MAN) və 1,4-diaminbenzolun (DAB) 1,3-dihidrosibenzol (DHB) və 1-naftolla (Nf) NaOCl və H₂O₂ iştirakı ilə oksidləşmə sopolikondensləşmə reaksiyaları aparılmış, onların qanunauyğunluqları, alınmış oliqomer məhsulların çıxımları, tərkibləri, quruluşları, molekul-kütlə göstəriciləri və bu parametrlərin reaksiyaların aparılma şəraitindən asılılıqları müəyyən edilmişdir.

-Alınmış sooliqomerlərin iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq olunmuş, kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri tapılmışdır

-Sintez olunmuş sooliqomerlər əsasında stabil makroaroksil radikalı, poliepoksidlər, epoksisopolimerlər sintez edilmiş və xassələri, o cümlədən, istiliyədavamlılıq və elektrik xassələri tədqiq edilmişdir

-Aromatik aminlərin hidrksiarilenlərlə polifunksional sooliqomerlərinin epoksid qatranları, elastomerlər və termoplastlarla kompozisyalı hazırlanmış və xassələri öyrənilmişdir.

İşin elmi yeniliyi. Metilanilin(MAn) və DAB-ın DHB və Nf ilə NaOCl və H₂O₂ iştirakında oksidləşmə sopolikondensləşmə reaksiyaları həyata keçirilmiş, polikonyuqə olunmuş əlaqələr sistemli yeni reaksiyayaqabil polifunksional sooliqomerlər sintez edilmişdir.

İQ, NMR spektrləri və element analizlərinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, MAn-ın və DAB-ın DHB ilə alınmış sooliqomerlərinin makromolekulları dihidroksifenilən və manqalarından təşkil olunur. Bu aminlərin Nf ilə sooliqomerləri isə müvafiq metilfenilamin və ya parafenilendiimin və hidrosinaftilen manqaları saxlayır.

Aromatik aminlərin DHB və Nf ilə reaksiyasının optimal şəraiti müəyyən olunmuşdur və göstərilmişdir ki, oksidləşdiricinin, reaksiya qarışığında aminin miqdarının və temperaturun artması həm oliqomer məhsulların tərkibində sooliqomerlərin, həm də sooliqomerlərin tərkibində fenilamin və ya fenilendiimin manqalarının miqdarının yüksəlməsi ilə nəticələnir.

Əldə olunan sooliqomerlərin O₂+OH⁻ iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyalarının kinetikasi öyrənilmiş, kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri tapılmışdır. Bu oliqomerlər əsasında tərkibində müxtəlif miqdarda paramaqnit mərkəzləri saxlayan makroaroksil radikalı sintez olunmuş, elektrik xassələri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, həm ilkin sooliqomerlər, həm də makroaroksil radikalı paramaqnit və yarım-çəirici xassələrə malikdirlər və paramaqnit mərkəzlərin qatılığının ~1÷2 tərtib artması onların elektrik keçiriciliyinin ~3÷5 tərtib yüksəlməsi ilə nəticələnir.

Göstərilmişdir ki, tərkibində hidroksil və amin qrupları saxlayan bu homo- və sooliqomerlər epoksid birləşmələri ilə reaksiyalarda da yüksək fəallıq nümayiş etdirirlər. Onların əsasında istiliyədavamlı və yüksək fiziki və mexaniki xassələr toplusuna malik yeni poliepoksidlər və epoksisopolimerlər sintez edilmişdir

İşin praktiki əhəmiyyəti. Anilinin, metilanilinin və 1,4-diaminbenzolun NaOCl və H₂O₂ iştirakı ilə 1,3-dihidroksibenzol və 1-naftolla oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının tədqiqindən alınmış nəticələr əsasında elementar manqalarında reaksiyayaqabil hidroksil və amin qrupları saxlayan polikonyuqə olunmuş əlaqələr sistemli yeni sooliqomerlərin səmərəli sintez üsulları işlənilib hazırlanmışdır.

Sintez olunmuş sooliqomerlər sənayedə istehsal olunan termoplastlara, elastomerlərə və qatranlara antistatik və antioksidant xassələri aşılayan əlavələr kimi, yarımkeçirici və çoxlaylı dielektrik materialların hazırlanmasında əlaqələndirici və epoksidian qatranlarının bərkidicisi kimi istifadə imkanlarına malikdir.

Nəşr olunmuş əsərlər və işin aprobasiyası. Dissertasiya işinin materiallarına aid 18 elmi iş (9 məqalə və 9 tezis) nəşr olunmuşdur. Əldə olunmuş nəticələrin bəzi məqamları AMEA doktorantların elmi konfranslarında (Bakı 2010 və 2011), akademik Ə.Quliyevin 90 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı 2012), Polimer Sintezinin Nəzəri Problemləri (Sankt-Peterburq 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград 2011, Том 2, с.421.), Beynəlxalq Polimer liflər konfransı (London 2010), Полимерные Композиты и Трибология. (Qomel, Belarusiya 2011), məruzə və müzakirə edilmişdir.

Dissertasiya işinin quruluşu. Dissertasiya işi 187 kompüter səhifəsində şərh olunmuşdur. Buraya giriş, 4 fəsil, ümumi nəticələr, 220 adda istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı, 38 şəkil və 35 cədvəl daxildir.

Giriş hissədə tədqiqat işinin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və s. göstərilmişdir. **Birinci fəsildə** aromatik aminlərin və fenolların oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarına, məhsullarının quruluş, xassə və tətbiq sahələrinə aid ədəbiyyat məlumatlarının təhlili verilmişdir.

İstifadə olunan ilkin maddələrin, oksidləşdiricilərin və həlledicilərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və aparılmış təcrübi işlərin metodikalari dissertasiyanın **ikinci fəslində** şərh edilmişdir.

Üçüncü fəsildə anilin, metilanilin və 1.4-diaminbenzolun 1,3-dihidroksibenzol 1-naftolla NaOCl və H₂O₂ iştirakı ilə oksidləşmə sopolikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları və reaksiya məhsullarının tədqiqindən əldə olunmuş nəticələr müzakirə olunmuşdur.

Sintez olunmuş sooliqomerlərin O₂+NaOH iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqlarının şərh, həmçinin, reaksiya məhsullarının epixlorhidrin və epoksidian qatranları ilə reaksiyalarının tədqiqindən əldə olunmuş nəticələr işin **dördüncü fəslində** verilmişdir. Bu fəsildə həm də müxtəlif miqdarda paramaqnit mərkəzlər saxlayan sooliqomerlərin sintezi və elektrik xassələri, onların epoksid qatranları ilə kompozisiyalarının teplofiziki və elektrik xassələri, sintez edilmiş sooliqomerlər, elastomerlər və termoplastlar əsasında hazırlanan kompozisiyaların xassələri təqdim olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Aromatik aminlərin NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları və məhsulları.

Anilin, 2-metilanilin və 1,4-diaminobenzol natrium hipoxlorit iştirakında oksidləşmə sopolikondensləşməsi mühitin hidrogen göstəricisinin müxtəlif qiymətlərində, temperaturun, komponentlərin qatılığının və kütlə nisbətlərinin kifayət qədər geniş intervalında reallaşır.

Müəyyən olunmuşdur ki, Amin:NaOCl (mol) nisbətini 1:1-dən 1:4-ə kimi dəyişdirdikdə $\text{pH}=10$, $T=353\text{K}$ və $\tau=5$ saat şəraitində oliqomer məhsulların çıxımını $\sim 73\%$ -ə kimi artırmaq mümkündür. Mühitin hidrogen göstəricisinin qiymətinin $\text{pH}=7.5\div 14$ intervalında dəyişdirilməsi göstərdi ki, aromatik aminlərin qələvi mühidə oksidləşmə polikondensləşməsinin $\text{pH}=10\div 11$ intervalında aparılması daha məqsədəuyğundur, çünki, məhz pH -in bu qiymətlərində oliqomer məhsulların çıxımı maksimum ($48.1\div 70.2\%$) olur.

Oksidləşmə prosesinin sürətinə və dərinliyinə NaOCl-un miqdarı kəskin şəkildə təsir edir. Müəyyən olunmuşdur ki, metilanilin: NaOCl=1:3, $\text{pH}=5$, $T=323\text{K}$ şəraitində 5 saat müddətində oliqomer məhsulun çıxımı 66.2% təşkil edir. Metilanilin həmin şəraitdə pH -in 2.9, 1.5, və 0.5 qiymətlərində 83.4, 90.5 və 99.3% çıxımla oliqomer məhsullar əmələ gətirir.

Aromatik aminlərin NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının CO_2 iştirakı ilə aparılması maraqlı doğurur. Belə şəraitdə alınan oliqomer duz şəklində olmur. Bu zaman 1.0 saat ərzində 45% oliqomer alınır və sonrakı 5 saat müddətində oliqomer məhsulun çıxımı $\sim 80\%$ -ə çatır.

Gel-nüfuzetmə xromotoqrafiya metodu (GNX) ilə aparılan analizlərin nəticələri göstərir ki, alınan məhsullar $\overline{M}_w=530-1080$, $\overline{M}_n=350-750$ və $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.2\div 2.0$ kimi xarakteristikalara malik oliqomer maddələrdir.

2-Metilanilin və 1,4 diaminobenzolun 1.3-dihidroksibenzol və 1-naftolla binar sooliqomerlərinin sintezi və xassələri

2-MAN və 1.3-DHB 343÷348K temperatur intervalında NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasına girərək oliqomer məhsullar əmələ gətirir. Somonomerlərin ekvimolyar miqdarında bu məhsulların çıxımı $34.5\div 80.0\%$ təşkil edir.

Temperaturun, $[\text{NaOCl}]:[\text{DHB}+\text{MAn}]$ nisbətinin artırılması və reaksiyanın aparılma müddətinin artırılması oliqomer məhsulların çıxımına müsbət təsir göstərir. Lakin məqsədli məhsulların əsas hissəsi (45-51.4%) 1.0-1.5 saat ərzində əmələ gəlir. Bu reaksiya məhsulları DHB-nin homooliqomerindən və bu monomerlərin sooliqomerindən ibarətdir.

Həm oliqomer məhsulların fraksiya tərkibli, həm də sooliqomerin tərkibində –MAn– və –DHB– manqalarının mol %-i ilkin qarışıqda oksidləşdiricinin və MAn-nın miqdarından asılı olur. $\text{NaOCl}:(\text{MAn}+\text{DHB})$ mol nisbətinin 1.0:1.0÷4.0:1.0 intervalında artırılması sooliqomerin tərkibində –DHB– manqalarının miqdarının 84.9÷66.1 % intervalında azalması ilə nəticələnir. İlkin qarışıqda MAn:DHB (mol) nisbətinin 1.0:1.0÷1.0:3.0 intervalında dəyişdirilməsi oliqomer məhsulların tərkibində DHB-nin homooliqomerinin miqdarının 15%-dən 51.2%-ə kimi artmasına və sooliqomerlərin makromolekullarında dihidroksifenilən manqalarının miqdarının 75.6 %-dən 86.3 %-ə kimi yüksəlməsinə gətirib çıxarır.

Oksidləşmə sopolikondensləşmə reaksiyalarını metilanilin izafi miqdarında apardıqda isə DHB-nin homooliqomeri alınmır və birgəoliqomer ~45÷48 mol % MAn manqaları saxlayır. Sintez olunmuş sooliqomerlərin molekulyar kütləsinə görə paylanma əyriləri bimodal xarakterlidir.

Homooliqomer ayrıldıqdan sonra sooliqomerlərin \overline{M}_w və \overline{M}_n göstəriciləri uyğun olaraq 1850÷5020 və 520÷1150 təşkil edir (cə.d.1)

Sintez edilmiş sooliqomerlər qara rəngli bərk maddələrdir və polyar üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar. SDHBMA tərkibində aromatik amin və hidrosil qrupları saxladığına görə epoksid birləşmələri ilə asanlıqla reaksiyaya girirlər və epoksid qatranlarının bərkidicisi kimi istifadə edilə bilər. Onlar kompleksmələgətirmə, ion və elektronəyişmə reaksiyalarına da qabildir. SDHBMA qələvi mühitdə məhlulda molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olur.

Element, kimyəvi, İQ və UB-spektral analizlərinin nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, MAn və DHB NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə məhsulları metilfenilamin və hidrosinaftilen manqalarından təşkil olunmuş qoşulmuş əlaqələr sistemli sooliqomerlərdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, 1-naftol metilanilinlə natrium hipoxloritin suda məhlulunun iştirakı ilə 313-353K temperatur intervalında oksidləşmə sopolikondensləşmə reaksiyalarına girir və şəraitdən asılı olaraq 35.9÷76.1% oliqomer məhsullar alınır. Oksidləşdiricinin miqdarının somonomerlərin cəm qatılığına görə artırılması ($(\text{NaOCl}):(1-\text{Nf}+\text{MAn})=1.0:1.0\div3.5:1.0$ intervalında) 343K temperaturunda somonomerlərin ekvimolyar miqdarında 5 saat müddətində oliqomer məhsulların monomerlərə görə çıxımı 45.2%-dən 72.5%-ə kimi artması ilə müşayiət olunur.

Oliqomer məhsulların çıxımının 38.1%-dən 70.1%-ə kimi yüksəlməsi monomer qarışığı:oksidləşdirici=1.0:3.0 (mol) nisbətində 5 saat reaksiya müddətində temperaturun 313K-dən 343K-ə kimi, artırılması zamanı əldə edilir. Oliqomer məhsulların çıxımına 1-Nf:MAN nisbəti də təsir edir, belə ki, sistemdə 1-naftolun miqdarının artırılması çıxımın artmasına, metilanilinin miqdarının artması isə onun azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, müəyyən olunmuşdur ki, MA-nin və Nf-in NaOCl iş-tirəki ilə oksidləşmə sopolikondensləşməsinin optimal şəraiti aşağıdakı kimidir: $[MAN]:[Nf]=1:1(\text{mol})$; $[MAN+Nf]:[NaOCl]=1:3.0(\text{mol})$, $T=343K$, $\tau=5$ saat, $[MAN]_0=[Nf]_0=3.0$ mol/l.

Ekskluzion xromotoqrafiya metodunun köməyi ilə müəyyən olunmuşdur ki, oliqomer məhsulların molekül-kütlə paylanması (MKP) əyriləri bimodal xarakterlidir. \overline{M}_w və \overline{M}_n uyğun olaraq 7300÷7800 və 6200÷6900 (1-SNMA), 5000÷6900 və 3800÷6000 (2-SNMA) intervalında dəyişir. Metilanilinin ilkin monomer qarışığında miqdarının artması ilə SNMA-nın MK göstəricilərinin yüksəlməsi tendensiyası müşahidə olunur. Əlavə məhsul kimi alınan ONF-in MK göstəricilərinin qiymətləri birgəpolimerlərlə müqayisədə xeyli kiçik olur.

Cədvəl 1.

Müxtəlif şəraitdə alınmış oliqomer məhsulların və metilanilinnə 1-naftolun sooliqomerlərinin tərkibi

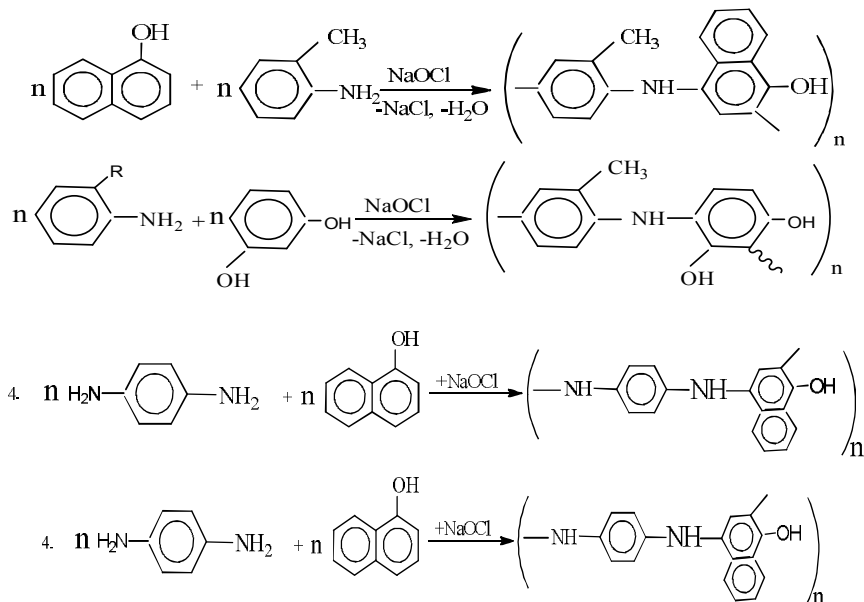
MAN, mol	Nf, mol	NaOCl, mol	Oliqomer məhs. tərkibi,%		Sooliqomerlərin element tərkibi, %			SNMA-da man- qaların miqdarı, mol%	
			ONF	SNMA	C	H	N	~MA~	~Nf~
0.02	0.02	0.04	21	79	83.62	4.44	2.57	24.1	76.9
0.02	0.02	0.08	15	85	83.50	4.46	2.88	26.4	73.6
0.02	0.02	0.12	10	90	83.27	4.52	3.54	31.8	68.2
0.02	0.02	0.14	5	95	82.88	4.61	4.65	40.3	59.7
0.01	0.03	0.14	45	55	83.73	4.41	2.22	20.8	79.2
0.015	0.025	0.14	30	70	83.45	4.47	3.01	27.5	72.5
0.03	0.01	0.14	-	100	82.63	4.67	5.35	45.4	54.6
0.025	0.015	0.14	6.5	93.5	83.27	4.57	4.23	37.2	62.8

Alınan sooliqomerlərin tərkibləri və quruluşları element, kimyəvi və İQ-spektral analizlərin nəticəsində sübut edilmişdir. Birgəoliqomerlərin İQ spektrlərində 3200-3480 sm^{-1} intervalında assosasiya edilmiş hidrosil qruplarının geniş və intensiv udma zolaqları qeydə alınır.

Naftalin halqalarına uyğun valent rəqslərinin udma zolaqları 1450-1470, 1520-1525 və 1600-1620 sm^{-1} -də, benzol halqasına uyğun udma zolaqları isə 1465 və 1500 sm^{-1} -də qeydə alınır. Amin qruplarında N–H-əlaqəsini xarakterizə edən udma zolaqları 3200-3400 sm^{-1} intervalında və 1260 sm^{-1} -də isə deformasiya rəqsləri müşahidə edilir. Dörd qonşu aromatik CH qruplarının qeyri müstəvi deformasiya rəqsləri 710 sm^{-1} -də (naftalin halqası), benzol halqasının iki qonşu CH qrupları üçün 765-770 sm^{-1} -də, izolə edilmiş CH qrupları üçün isə 870-880 sm^{-1} -də udma zolaqları ilə xarakterizə edilir. Amin qruplarının udma zolaqları 870-880 sm^{-1} tezliklərində qeydə alınır.

Sooliqomerlərin UB-spektrlərində 215, 280- 290 nm-də piklər qeydə alınır ki, bunlardan birincisi $\pi \rightarrow \pi^*$ həyəcanlanmanı, ikincisi isə qoşulmuş əlaqələr sistemini xarakterizə edir.

Beləliklə, aromatik aminlərin hidrosiarilenlərlə aşağıda göstərilən sooliqomerləri sintez edilmişdir:

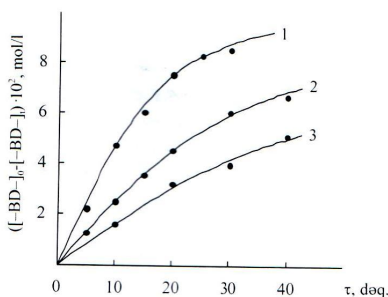


Sintez olunmuş sooliqomerlər qara və qəhvəyi-qara rəngli bərk maddələrdir, polyar üzvi həlledicilərdə və qələvilərin spirtə və suda məhlullarında yaxşı həll olurlar.

Aromatik aminlərlə hidroksiarilenlərin sooliqomerlərinin oksigenlə qarşılıqlı təsirinə qanunauyğunluqları

Aromatik aminlər və hidroksiarilenlər əsasında sintez olunmuş sooliqomerləri elektrondəyişmə reaksiyalarının tədqiqi maraqlıdır, belə ki, bu tip yüksəkmolekullu birləşmələrin antioksidant, antistatik, paramaqnit və yarımkeçiricilik xassələri, həmçinin bir sıra istiqamətlərdə praktiki tətbiq imkanları məhz onların elektrondəyişmə proseslərində fəallığı ilə sıx bağlıdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, makromolekullarında müxtəlif miqdarda amin tipli qruplar saxlayan aromatik aminlərin DHB və Nf ilə sooliqomerlər molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsi nisbətən mülayim temperatur şəraitində (303÷323 K) reallaşa bilər (şəkl.1).



Şəkil 1. SDHBMA-nin molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsinin tipik kinetik əyriləri; [-MA-]-48.5%, həlledici-etanol [-DHB-]=0.048mol/l; [KOH]=0.18mol/l; T, K: 323(1), 313(2) və 303(3)

Proses temperaturun, qələvinin və sooliqomerlərin qatılıqlarının artırılması ilə sürətlənir. Bu reaksiyaların başlanğıc sürətlərinin O_2 -nin sabit təzyiqində qələvinin və sooliqomerlərin ilkin qatılıqlarından asılılıqları kordinat başlanğıcından keçən düz xətlər şəklindədir. Oksigenin sabit təzyiqində və qələvinin ~DHF~ manqalarına nisbətən izafi sabit qatılığında alınmış kinetik əyriləri yarımloqarifmik koordinatlarda $(-\lg[\sim\text{DHF}\sim]-\tau)$ düz xətlər verir, yəni belə şərtlər daxilində öyrənilən proseslər psevdobirinci tərtib kinetik tənliklə ifadə edilə bilər. Alınmış kinetik aromorfozlardan istifadə edilərək müxtəlif temperaturda sürət sabitlərinin qiymətləri hesablanmış və cədvəl 2 və 3-də təqdim olunmuşdur. Cədvəldən görünür ki, sürət sabitlərinin qiymətləri kifayət qədər yüksəkdir.

Cədvəl 2.

ODHB və SDHBMA nümunələrinin oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsinin bəzi kinetik göstəriciləri; həlledici: etanol(1-4,8-16), metanol (17-19) və su (5-7,20-22), $[\text{KOH}]_0=0.18\text{mol/l}$

Sıra sayı	-MA- miqdar 1,%	$[-\text{DHB-}]_0$ mol/l	T,K	$W_0 \cdot 10^3$, mol/l-dəq	$K \cdot 10^2$, dəq ⁻¹	E, kC/mol
1	0	0.093	323	3.12	3.70	63.7
2	0	0.093	313	1.44	1.83	
3	0	0.093	308	0.96	1.13	
4	0	0.093	303	0.72	0.81	
5	0	0.093	323	2.22	2.78	73.4
6	0	0.093	313	0.84	0.95	
7	0	0.093	303	0.37	0.47	
8	19.2	0.075	323	3.9	5.21	58.4
9	19.2	0.075	313	2.78	3.72	
10	19.2	0.075	303	1.56	2.08	
11	33.9	0.061	323	4.17	6.84	55.2
12	33.9	0.061	313	2.79	4.57	
13	33.9	0.061	303	1.40	2.29	
14	48.5	0.048	323	4.90	10.2	52.3
15	48.5	0.048	313	2.52	5.25	
16	48.5	0.048	303	1.55	3.24	
17	48.5	0.048	323	3.52	7.34	56.1
18	48.5	0.048	313	2.30	4.79	
19	48.5	0.048	303	1.20	2.51	
20	48.5	0.048	323	2.38	4.96	61.5
21	48.5	0.048	313	1.59	3.31	
22	48.5	0.048	303	0.76	1.58	

Kinetik və aktivləşmə parametrlərinin müqayisəsi göstərir ki, fenilamin tipli manqaların sooliqomerlərin tərkibində miqdarının ilə oksidləşmə reaksiyalarının sürət sabitlərinin qiymətlərinin artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma tendensiyası özünü büruzə verir. Tədqiqatlar göstərir ki, sooliqomerlərin $\text{O}_2 + \text{OH}^-$ iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyalarının sürətinə istifadə edilən həlledicinin təbiəti də təsir edir, belə ki, su < metanol < etanol sırasında oksidləşmə prosesi intensivləşir. Beləliklə, elektrodonor fenilamin manqaları qoşulmuş əlaqələr sisteminə malik makromolekullarda hidrosinaftilen manqalarının qələvi mühitdə

molekulyar oksigenlə oksidləşmə reaksiyalarında reaksiyayagırma qabiliyyətini artırır.

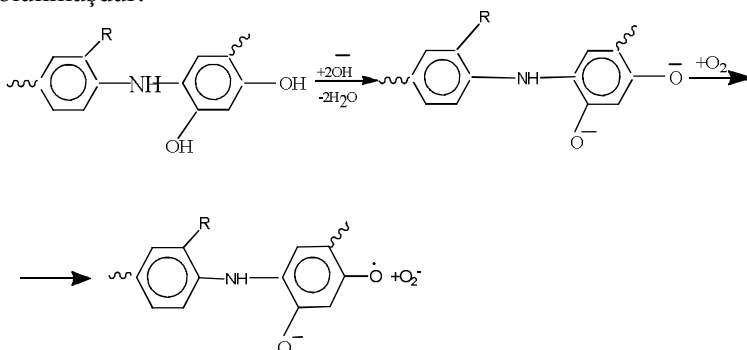
Cədvəl 3

Aromatik aminlərlə hidrokksiarilenlərin sooliqomerlərinin O_2+KOH iştirakında etanolda oksidləşməsinin bəzi kinetik parametrlərinin qiymətləri.

Sooliqomer	~MA~ və ~DAB~ mol%	$k \cdot 10^2, \text{dəq}^{-1}$			E, kC/mol
		323	313	303	
MA+Nf	42.8	18.4	8.2	4.2	62.6
DAB+DHB	44.5	14.1	7.2	4.8	48.6
DAB+Nf	45.3	21.4	11.0	6.7	58.1

Tərkibində yaxın miqdarda metilfenilaminin və fenilendiimin manqaları saxlayan MA+Nf, DAB+DHB, DAB+ Nf sooliqomerlərinin oksidləşmə reaksiyalarının sürət sabitlərinin və aktivləşmə enerjisinin qiymətləri tapılmışdır. DAB+Nf və DAB+DHB sooliqomerlərinin oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsi zamanı da makromolekulyar zəncirə elektrodonor ~DAB~ manqalarının daxil edilməsi ~Nf~ və ~DHB~ manqalarının reaksiya girmə qabiliyyətinin artması, yəni sürət sabitlərinin qiymətlərində artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində azalma müşahidə olunur

Əldə edilmiş nəticələr və ədəbiyyatda olan məlumatlar əsasında sintez edilmiş sooliqomerlərin oksidləşmə reaksiyalarının mexanizmi təklif olunmuşdur:



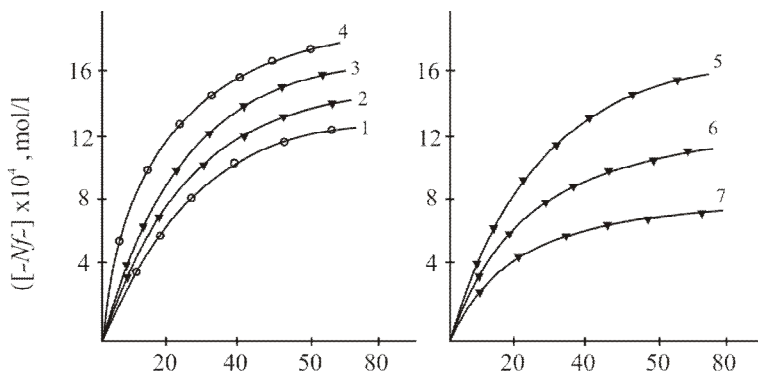
Aromatik aminlərin homooliqomerləri qələvi mühitdə molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olmur. Oksidləşməyə hidrokksiarilen tipli manqalarının anionları məruz qalır, yəni prosesin ilk mərhələsində turşu-

əsas tarazlığı yaranır və naftolyat anionları əmələ gəlir və onlar molekulyar oksigenlə biredlektronlu oksidləşmə reaksiyasına uğrayır.

Təbiidir ki, fenolyat və ya naftolyat tipli anionların oksidləşməsi yəni aralıq oksifenoksil və ya naftoksil tipli radikal mərkəzlərinin yaranması bu mürəkkəb proseslərin həlledici mərhələsidir.

Aromatik aminlərin hidrokisarenlərlə sooliqomerləri əsasında stabil aroksil tipli radikalların alınması və xassələri

Sintez edilmiş sooliqomerlərin molekulyar oksigenlə qələvi mühətdə oksidləşmə reaksiyaları analoji şəraitlərdə EPR metodunun köməyi ilə də öyrənilmişdir. Əldə edilən nəticələr göstərir ki, aromatik aminlərin DHB və 1-naftolla sooliqomerlərinin oksidləşmə reaksiyaları zamanı sistemdə sinqlet EPR siqnalları qeydə alınır. Bu siqnalların intensivlikləri 10-30 dəq. ərzində artır (şək.2). Başlanğıc sürətlərin qiymətləri göstərir ki, temperaturun və hidrokisaren və ya dihidrokisaren manqaların qatılığının yüksəlməsi reaksiya mühitində radikal mərkəzlərinin toplanmasını intensivləşdirir. Reaksiya zamanı radikal mərkəzlərin toplanma sürəti fenol təbiətli quruluş fraqmentlərinin anionlarının qatılığından birinci tərtiblə asılı olur. Uyğun şəraitlərdə DHB ilə sooliqomerlərin oksidləşməsi zamanı “stabil radikal mərkəzlərin tarazlıq qatılıqları”, Nf ilə sooliqomerlərinin oksidləşməsi zamanı “radikal mərkəzlərin tarazlıq qatılıqlarından” təxminən bir tərtib aşağı olur.



Şəkil 2. MAn+Nf sooliqomerlərinin oksidləşməsi reaksiyalarında radikal mərkəzlərin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi (asılılıqların nömrəsi cədvəl 3-də verilmiş təcrübələrin nömrələrinə uyğundur)

Cədvəl 3

2-metilanilinlə (1-7) və 1,4-diaminbenzolla (8-11) 1-naftolun O_2+OH iştirakında oksidləşməsi zamanı naftoksil tipli radikal mərkəzlərin toplanmasının kinetik parametrləri

N	~MA~ mol%	[~Nf~], mol/l	T,K	$W_0 \cdot 10^5$ mol/l·dəq	$k \cdot 10^4$ dəq ⁻¹	E, kC/mol
1	42.8	0.12	298	3.36	2.90	64.1
2	42.8	0.12	303	5.35	4.51	
3	42.8	0.12	308	7.62	11.2	
4	42.8	0.12	313	10.7	15.9	
5	42.8	0.08	303	4.02	-	
6	42.8	0.06	303	2.74	-	
7	42.8	0.04	303	1.36	-	
8	45.3	0.12	298	3.86	3.34	60.3
9	45.3	0.12	303	6.21	5.23	
10	45.3	0.12	308	8.75	12.9	
11	45.3	0.12	313	12.9	19.2	

SNMA-dan və SNDAB-a və ya SDHBMA-dan SDHBDAB-a keçdikdə radikal mərkəzlərinin toplanmasının sürət sabitlərinin müvafiq temperaturlardakı qiymətlərində artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma tendensiyası nəzərə çarpır (cədv.3 və 4).

Sooliqomerlərinin oksidləşməsi zamanı radikal mərkəzlərinin toplanmasının sürət sabitlərini və aktivləşmə enerjilərinin qiymətlərini onların volyumometrik metodla tapılmış müvafiq qiymətləri ilə müqayisəsi göstərir ki, aktivləşmə enerjilərinin hər iki metodla tapılmış qiymətləri çox yaxındır.

Eyni zamanda radikalların toplanmasına görə tapılan sürət sabitlərinin qiymətləri (k_{top}) oksigeninin udulmasına görə tapılan sürət sabitlərinin uyğun qiymətlərində (k_{ud}) təxminən 1.5-2 tərtib kiçikdir. Bu onu göstərir ki, oksidləşmə zamanı yaranan aralıq radikal mərkəzlərinin heç də hamısı stabil olmur. Onların əksər hissəsi rekombinasiya reaksiyasına məruz qalır və nəticədə sooliqomer makromolekullarının böyüməsi və şaxələnməsi baş verir.

Həm sooliqomerlər, həm də onların əsasında alınmış makroaroksil radikalları (MAR) yarımkeçiricilik xassəsi göstərir. Müxtəlif miqdarda paramqnit mərkəzlər (PMM) saxlayan MAR nümunələrinin elektrik keçiriciliyi temperaturun yüksəlməsi ilə eksponensial qanunla artır. Bu zaman nümunədə PMM-in qatılığının artması həm sabit, həm də dəyişən cərəyanda onların elektrik keçiriciliyinin kəskin yüksəlməsi ilə müşayiət

olunur. Volt-Amper asılılıqlarından aydın olur ki, nümunələrdə PMM-in qatılığı $5.3 \cdot 10^{18}$ spin/q-dan $1.32 \cdot 10^{19}$ spin/q-a kimi artdıqda gərginliyin (U) eyni qiymətlərində keçən cərəyan şiddətinin (I) $\sim 2.5 \div 3$ tərtib yüksəlməsi qeydə alınır (şək.3).

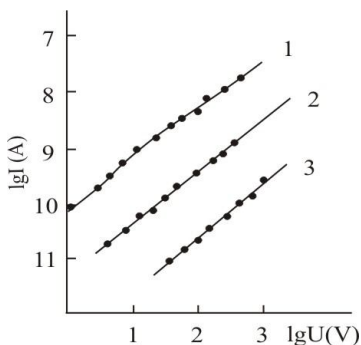
Müşahidə edilən bu asılılıqlar belə bir nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, sintez olunmuş soolqomerlərdə və MAR nümunələrində elektrik yükünün Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış vəziyyətlərin sıçrayışı yolu ilə daşınması üstünlük təşkil edir; bu vəziyyətlərin qatılığı isə bilavasitə PMM-in miqdarı ilə müəyyən olunur.

Əldə edilmiş bu nəticələrə əsaslanaraq alınmış soolqomerlər və MAR istismar zamanı statik elektrik yüklərinin toplanmasının qarşısını almaq məqsədi ilə epoksid qatranlarına və termoplastlara aktiv əlavə kimi istifadə edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, PE və PS-nin tərkibinə 5-15% ED-20 qatranının tərkibinə isə 40-60% (kütlə) miqdarında soolqomer daxil edilməsi ilə alınan kompozisiyaların səthini qələvinin spirtdə və ya suda 10%-li məhlulu ilə işlədikdən sonra onların xüsusi səthi müqaviməti $1.0 \cdot 10^{10} \div 9.6 \cdot 10^8$ Om təşkil edir. ED-20+SNMA kompozisiyalarında SNMA eyni zamanda bərkidici funksiyasını da yerinə yetirir.

Cədvəl 4.

2-Metilanilinlə (1-6) və 1,4-diaminbenzolla (7-10) 1,4-dihidroksiben-zolun O_2+OH^- iştirakında oksidləşməsi zamanı oksifenoksil tipli radikal mərkəzlərin toplanmasının kinetik parametrləri

N	$\sim DAB \sim$ mol%	$[\sim DHB \sim]$, mol/l	T, K	$W_0 \cdot 10^7$ mol/l-dəq	$k \cdot 10^6$ dəq ⁻¹	E, kC/mol
1	51.5	0.11	298	9.24	8.4	54.3
2	51.5	0.11	303	12.3	11.2	
3	51.5	0.11	308	18.3	16.6	
4	51.5	0.11	313	23.5	21.4	
5	51.5	0.07	303	8.3		
6	51.5	0.035	303	4.2		
7	55.5	0.11	298	11.9	10.8	50.6
8	55.5	0.11	303	17.8	16.2	
9	55.5	0.11	308	24.1	21.9	
10	55.5	0.11	313	33.2	30.2	



Şəkil 3. Ag/1-SNDAB/Ag sistemində müxtəlif PMM qatılığına malik makroradikalların Volt-Amper asılılıqları (PMM qatılığı, spin/q: 1 - $1.1 \cdot 10^{19}$, 2- $0.72 \cdot 10^{19}$, 3- $0.46 \cdot 10^{19}$)

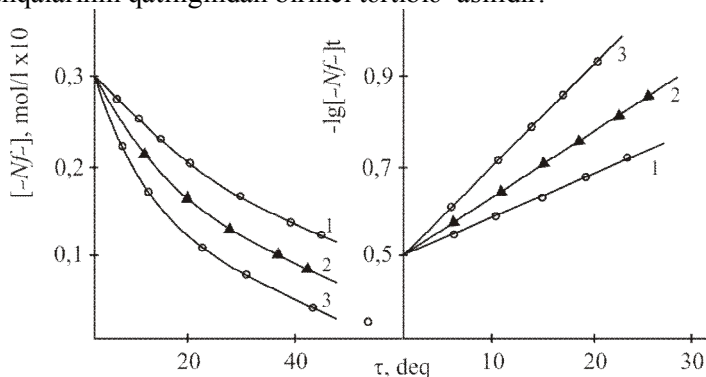
Aromatik aminlərin 1,3-dihidroksibenzol və 1-naftolla sooliqomerlərinin propilxlorhidrin və qlisid efirlərinin alınması

Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, sintez edilmiş sooliqomerlər epixlorhidrin (EXH) mühitində trietanolaminin (TEA) etanolda məhlulu katalizator kimi götürüldükdə 363÷383 K temperatur intervalında epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsirdə olub propilxlorhidrin efirləri əmələ gətirir. Reaksiya temperaturunun 363÷383K intervalında artırılması reaksiya məhsullarının tərkibində propilxlorhidrin fraqmentlərinin artmasına gətirib çıxarır. Göstərilən reaksiyaları 373K-dən yüksək temperaturda apardıqda həll olmayan fraksiyanın əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Reaksiyanın optimal şəraiti: $T=373$ K, $[TEA]_0=0.028$ mol/l və $\tau=1.0$ saat.

DHB və Nf ilə sintez edilmiş sooliqomerlərinin EXH ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının kinetikasi EXH mühitində sooliqomerlərin nisbətən aşağı qatılıqlarında katalizator kimi TEA götürülməklə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, SNMA (tərkibində 71.2% ~Nf~ manqaları saxlayan) və SDHBMA (tərkibində 75.6% ~DHB~ manqaları saxlayan) cə. 5-də verilmiş şəraitlərdə epixlorhidrinlə kifayət qədər yüksək sürətlə qarşılıqlı təsirdə olur. Reaksiya temperaturunun 353K-dən 373K-ə kimi yüksəlməsi reaksiyanın başlanğıc sürətinin qiymətlərində ~2.4 dəfə artımla müşayiət olunur (şək.4).

Sooliqomerlərin tərkibində olan ~Nf~manqalarının ilkin qatılığının 0.32÷0.08 mol/l intervalında azalması W_0 -ın $7,07 \cdot 10^{-3}$ mol/l-dəq-dən $1,75 \cdot 10^{-3}$ mol/l-dəq-ə qədər ($T=373$ K, $[TEA]_0=0,56 \cdot 10^{-3}$ mol/l),

$[TEA]_0$ -ın $0,56 \cdot 10^{-3} \div 0,18 \cdot 10^{-3}$ intervalında azalması isə W_0 -ın $4,54 \cdot 10^{-3}$ mol/l·dəq-dən $1,54 \cdot 10^{-3}$ mol/l·dəq-ə kimi ($[\sim Nf\sim]_0=0,32$ mol/l, $T=363$ K) dəyişməsi ilə nəticələnir. $\lg W_0 \sim f[\sim Nf\sim]_0$ və $\lg W_0 \sim f[TEA]_0$ asılılıqlarının bucaq əmsalları təxminən vahidə bərabər kəmiyyətlərdir, yəni baxılan reaksiyalar həm katalizatorun, həm də hidroksiarilen manqalarının qatılığından birinci tərtiblə asılıdır.



Şəkil 4. SNMA sooliqomerlərinin epixlorhidrinlə TEA iştirakında reaksiyasının kinetik əyriləri(1-3) və onların aramarfozları $[\sim Nf\sim]_0$, mol/l-0.32, $[TEA]_0$, mol/l-0.00056, T, K:353(1), 363(2) və 373(3)

Katalizatorun sabit qatılığında bu tənliklər psevdobirinci tərtib kinetik tənliklər şəklində yazıla bilər:

$$\sim d[\sim Nf\sim]/dt=k_3 [\sim Nf\sim], \text{ burada } k_3 = k_1 [TEA]_0$$

$$\sim d[\sim DHB\sim]/dt=k_4 [\sim DHB\sim], \text{ burada } k_4 = k_2 [TEA]_0$$

Sonuncu tənliklərin inteqral formasından istifadə etməklə reaksiyaların sürət sabitlərinin qiymətləri tapılmışdır. Belə ki, şəkl. 4-dən aydın olur ki, sooliqomerlərin EXH ilə reaksiyalarının kinetik əyrilərinin anomorfozları xətti asılılıqlar şəklindədir. Aromatik aminlərlə Nf və DHB-nin sooliqomerlərinin EXH ilə reaksiyalarının sürət sabitlərinin eyni temperaturlarda qiymətlərində SNMA- SNDAB- SDHBMA- SDHBDAB sırasında artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma qeydə alınır (cəəd. 5).

SNMA-nın sintez olunmuş propilxlorhidrin efirləri tozvari bərk maddələrdir: asetonda, dioksanda, DMFA və dixloretanda yaxşı həll olurlar. Onların xlorlaşmış karbohidrogenlərdə həll olması tərkiblərində propilxlorhidrin qruplarının miqdarının artması ilə yaxşılaşır. Bu maddələr yük altında əriyə bilirlər və onların ərimə temperaturu ilkin götürülən sooliqomerin ərimə temperaturundan adətən aşağı olur, belə ki, propilxlorhidrin qrupları plastifikator kimi təsir göstərir.

Aromatik aminlərlə hidroksiarilenlərin sooliqomerlərinin polie-poksidlərini sintez etmək məqsədi ilə NaOH-ın suda 40%-li məhlulunun iştirakı ilə onların propilxlorhidrin efirlərinin dehidroxlorlaşma reaksiyası həyata keçirilmişdir. Temperaturun, NaOH məhlulunun verilmə müddətinin və qatılığın artırılması dehidroxlorlaşma prosesinin daha səmərli reallaşmasına gətirib çıxarır.

Cədvəl 5.

Aromatik aminlərin 1-naftol və 1.3-dihidroksibenzolla sooliqomerlərinin EXH ilə reaksiyalarının bəzi kinetik göstəriciləri ($[\text{TEA}]_0 \cdot 10^2 = 0.056$ mol/l)

Sooliqo- merlər	$\sim\text{Nf}\sim$ və ya $\sim\text{DHB}\sim$ miqdarı, mol%	$[\sim\text{Nf}\sim]_0$ və ya $[\sim\text{DHB}\sim]_0$, mol/l	T, K	$W_0 \cdot 10^3$ mol/l · də q	$k \cdot 10^2$ dəq ⁻¹	E, kJ/mol
SNMA	71.2	0.32	353	2.91	0.91	63.1
SNMA	71.2	0.32	363	4.54	1.42	
SNMA	71.2	0.32	373	7.07	2.21	
SNDAB	73.8	0.32	353	3.26	1.02	60.8
SNDAB	73.8	0.32	363	5.06	1.58	
SNDAB	73.8	0.32	373	7.87	2.46	
SDHBMA	75.6	0.34	353	3.81	1.12	67.8
SDHBMA	75.6	0.34	363	6.12	1.80	
SDHBMA	75.6	0.34	373	10.8	3.20	
SDHBDAB	72.8	0.34	353	4.08	1.20	64.5
SDHBDAB	72.8	0.34	363	6.26	1.84	
SDHBDAB	72.8	0.34	373	12.1	3.55	

Beləliklə, götürülmüş sooliqomerlərin propilxlorhidrin efirlərindən poliepoksidlərinin alınmasının optimal şəraiti: $[\text{PXH}]_0 = 0.94$ mol/l, $[\text{NaOH}]_0 = 5$ mol/l, $T = 353$ K və $\tau = 3$ saat kimi seçilə bilər.

Sintez edilmiş PXH və qlisid efirləri antikorrizion örtüklərin alınmasında və epoksid qatranlarının modifikasiyası kimi istifadə edilə bilər.

Aromatik aminlərin hidroksiarilenlərlə sooliqomerlərinin epoksid qatranları ilə qarşılıqlı təsirinin qanunauyğunluqları və alınan məhsulların xassələri.

Aromatik aminlərlə 1-naftolun və 1,3-dihidroksibenzolun sintez edilmiş sooliqomerlərinin ED-20 markalı epoksidian qatranı ilə reaksiyasının qanunauyğunluqlarını SNMA ($\overline{M}_w = 7890$, $\overline{M}_n = 6520$,

$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.21$, metilanilin manqalarının miqdarı 24.8 mol%) və SDHBMA-nı ($\overline{M}_w=5020$, $\overline{M}_n=1150$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=4.37$, metilanilin manqalarının miqdarı 24.4mol%) ilkin maddələr kimi istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş sooliqomerlərin homogen qarışıqlar əldə etmək məqsədilə ED-20 izafi miqdarda götürülmüşdür. Belə reaksiya qarışığında sooliqomerlərin hidrosil qruplarının mol miqdarı epoksid qruplarının ~40÷42%-ni təşkil edir. Katalizator kimi trietanolaminin etanolda məhlulundan istifadə edilmiş və bu reaksiyalar 373÷393K intervalında həyata keçirilmişdir. Belə temperaturalarda reaksiyanın gedişinə nəzarət etmək daha asan olur.

Bu reaksiyalar 373K temperaturdan başlayaraq nəzərə çarpan sürətlə reallaşır və temperaturun daha 20⁰C artırılması ilə ~3,5 dəfə intensivləşir. Gözləniləyi kimi katalizatorun qatılığının artırılması ilə baxılan reaksiyaların sürəti mütənasib şəkildə yüksəlir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, belə reaksiyalar həm hidrosil, həm də epoksid qrupuna görə birinci tərtiblə reallaşır. TEA-nın sabit qatılığında (0.18mol/l) ikinci tərtib kinetik tənlikdən ($W=k[Ep.qr.][-OH qr.]$) istifadə etməklə sürət sabitlərinin və onların əsasında aktivləşmə enerjisinin hesablanmışdır. Həm SNMA, həm də SDHBMA sooliqomerlərinin ED-20 qatranı ilə reaksiyasının sürət sabitlərinin qiymətləri kifayət qədər yüksəkdir, aktivləşmə enerjisinin qiyməti isə 70.2kJ/mol (SDHBMA+ ED-20) və 66.4 kJ/mol (SNMA+ ED-20) təşkil edir.

Aromatik aminlərin Nf+DHB ilə sooliqomerlərinin ED-20 qatranı ilə kompozisiyaları bərkidildikdən sonra yüksək bərklik, möhkəmlik və istiliyədavamlılıq xassələrinə malik olur.

Bu kompozisiyalardan alınan örtüklər dielektrik xassələrinə malikdir. Lakin onların səthlərini qələvilərin spirtdə və ya suda məhlulu ilə işlədikdə səthi müqavimətlərinin qiyməti kəskin şəkildə azalır və antistatik xassəli örtüklər əldə olunur.

Beləliklə, aromatik aminlər Nf və DHB əsasında alınmış polifunksional sooliqomerlər epoksid qatranlarının effektiv bərkidicisi kimi istifadə edilə bilər və yeni yüksək möhkəmliyə və istiliyə davamlılıq göstəricilərinə malik olan polimer materialların yaradılmasında tətbiq olunmaq imkanına malikdir. Eyni zamanda, aparılan tədqiqatlardan aydın olur ki, sintez olunmuş sooliqomerlər yüksək termodinamik və fiziki-mexaniki xassələrə malik poliepoksidlərin, epoksibirgəpolimerlərin, epoksid qatranları ilə bərkiyə bilən kompozisiyaların alınmasında istifadə oluna bilər. Belə polimer materiallar izolyasiyaedici, antistatik və metalları korroziyadan mühafizə edə bilən lak və örtüklərin işlənilməsi üçün də maraqlıdır.

Aromatik amin və hidroksil qrupları saxlayan polifunksional homo- və sooliqomerlərdən istifadə etməklə istiliyədavamlı və elektrikkeçirici kompozisiya materiallarının, o cümlədən, rezinlərin işlənilib hazırlanması

Müəyyən olmuşdur ki, ASPE-nin tərkibinə naftilenfenilaminlərin) təxminən 5%-ə qədər miqdarını daxil etdikdə alınan kompozisiya materialları tacelektret xassələri göstərilir. Bu zaman elektrikkeçirici oliqomerin (EKO) çox az miqdarı ASPE-nin kristal fazasına daxil olur və EKO-nun əsas kütləsi fazalar arası boşluqlarda və amorf fazada toplanır. Termoplastlara daxil edilən EKO-nun miqdarı 5%-dən15%-ə qədər yüksəldikdə kompozisiyaların elektrik keçiriciliyində artma tendensiyası qeydə alınır və antistatik xassələr göstərən polimer-oliqomer kompozisiyaları əldə edilir.

Aromatik aminlərin Nf və DHB ilə sooliqomerlərinin də termoplastların (ASPE, PP və PS) tərkibinə 5-15% (kütlə) miqdarında daxil edilməsi alınan polimer-oliqomer kompozisiyaların xüsusi səthi müqavimətinin kəskin şəkildə azalması ilə müşayiət edilir.

Bu zaman SDHBMA sooliqomerinin kompozisiyanın tərkibindəki miqdarının 5%-dən 15%-ə kimi dəyişməsi kompozisiyaların ρ_s parametrinin $1.8 \cdot 10^{10}$ -dan $4.3 \cdot 10^8$ Oma (ASPE), $9.4 \cdot 10^9$ -dan $1.9 \cdot 10^8$ Oma (PP) və $7.5 \cdot 10^9$ -dan $1.1 \cdot 10^8$ Oma (PS) kimi azalması ilə nəticələnir. Belə elektrik göstəricilərinə malik olan polimer kompozisiyalar "yaxşı" antistatik materiallar hesab edilir və onların istismarı zamanı müvafiq cihaz və avadanlıqların səthində statik elektrik yüklərinin toplanması baş vermir.

Sintez edilmiş sooliqomerlərin antistatik xassəli elektrikkeçirici əlavələr kimi butil kauçuku (BK) və butadien-nitril kauçuku (BNK) əsasında hazırlanan rezin qarışıqlarına daxil edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, BK və BNK əsasında hazırlanan rezin qarışıqlarının tərkibinə qurumun müəyyən hissəsi və tamı qədər EKO daxil edilməsi vulkanizatların möhkəmlilik həddinin artması, elastiklik modulunun azalması ilə nəticələnir.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, aromatik aminlərin 1-naftol və 1,3-duhidroksibenzolla oksidləşmə soopolikondensləşmə məhsulları sənaye miqyasında istehsal edilən polimerlərə (qatranlara, termoplastlara, termoelastoplastlara və elastomerlərə) əsas istismar göstəricilərini yaxşılaşdıran və onlara antistatik xassələr aşılayan aktiv əlavələr kimi istifadə edilə bilər. Nəticədə yüksək möhkəmlilik, adgeziya, fiziki-mexaniki xassələr kompleksinə və stabil elektrik keçiriciliyinə malik müxtəlif təyinatlı polimer kompozisiya materiallarının yaradılması mümkündür.

Qeyd etmək lazımdır ki, alınmış sooliqomerlər epoksiyan qatranları ilə kompozisiyalarda eyni zamanda bərkidici, termoplastlara, termoelastoplastlara və elastomerlərlə kompozisiyalarda fiziki-mexaniki xassələri gücləndirən dinamik strukturlaşdırıcı agent və antioksidant funksiyalarını da yerinə yetirir. Onlar elektronikada, elektrotexnikada müxtəlif təyinatlı elektrikkeçirici kompozisiya materiallarının yaradılmasında, həmçinin sənaye və texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiq edilən antistatik rezin məmulatlarının işlənilib hazırlanmasında istifadə edilmək imkanlarına malikdir.

NƏTİCƏLƏR

1.Aromatik aminlərin (2-metilanilin, 1,4-diaminbenzol) 1,3-dihidroksibenzol (DHB) və 1-naftol (Nf) ilə sopolikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları və məhsulları sistemli şəkildə tədqiq olunmuş, həllolan və əriyə bilən, polikonyuqə olunmuş əlaqələr sistemli yeni reaksiyayaqabil polifunksional yüksək molekullu birləşmələrin əlverişli sintez üsulları işlənilib hazırlanmışdır.

2.Müəyyən olunmuşdur ki, həm metilanilin (MAN) həm də 1,4-diaminbenzol (DAB) natrium hipoxlorit iştirakı ilə oksidləşmə zamanı yüksək çıxımla oliqomer məhsullar əmələ gətirir; metilanilin əsasında sintez edilən oliqomerlər metilfenilamin və xinoimin, 1,4-diaminbenzol oliqomerləri isə fenilendimin manqalarından təşkil olunur .

3.Aromatik aminlərinlərin DHB və Nf ilə NaOCl iştirakında 308÷353K temperatur intervalında binar oksidləşmə sopolikondensləşmə reaksiyalarına girir və yüksək çıxımla oliqomer məhsullar əmələ gətirir. Bu məhsullar uyğun amin və hidrosarılen manqalarından təşkil olunan sooliqomerlərdən və götürülən hidrosarılenin homoliqomerlərindən ibarətdir. Müəyyən edilmişdir ki, oksidləşdiricinin, reaksiya qarışığında aminin miqdarının və temperaturun artırılması həm oliqomer məhsulların tərkibində sooliqomerlərin, həm də sooliqomerlərin makromolekullarında metilfenilamin və ya fenilendimin manqalarının miqdarının artması ilə nəticələnir. Bu reaksiyaların optimal aparılma şəraitləri tapılmışdır.

4.Sintez olunmuş sooliqomerlərin O_2+KOH iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir: oksigenin sabit təzyiqində bu reaksiyalar həm qələvinin, həm də hidrosarılen manqalarının qatılığına görə birinci tərkibə malikdir; hidrosarılen tipli manqaların anionlarının molekulyar oksigenlə tək-elektronlu oksidləşməsi isə həlledici mərhələdir.

5. Sintez edilmiş sooliqomerlərin tərkibində fenilamin və fenilendimin tipli manqaların miqdarı artdıqda və həlledici kimi su-metanol-etanol sırasında bu sooliqomerlərin O_2+OH^- iştirakında oksidləşmə reaksiyalarının sürət sabitlərinin qiymətlərində artma, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində isə azalma tendensiyası özünü büruzə verir.

6. Aromatik aminlərinlərin DHB və Nf ilə sooliqomerlərinin molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşmə reaksiyalarının köməyi ilə tərkibində müxtəlif miqdarda paramaqnit mərkəzlər saxlayan aroksil tipli yeni stabil makroradikallar sintez edilmişdir. Göstərilmişdir ki, həm ilkin sooliqomerlər həm də onların əsasında alınmış makroaroksil radikalları yarımkeçirici xassələr göstərirlər, onların tərkibində paramaqnit mərkəzlərin qatılığının $\sim 1 \div 2$ tərtib yüksəlməsi elektrik keçiriciliyinin $\sim 3 \div 5$ tərtib artması ilə nəticələnir. Bu sooliqomerlərdə paramaqnit mərkəzlərin qatılığı elektrik yüklərinin daşınmasını həyata keçirən Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış vəziyyətlərin sıxlığını müəyyənləşdirir.

7. Məyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş sooliqomerlər oksiran halqası ilə fəal şəkildə qarşılıqlı təsirdə olur; onların epixlorhidrin və epoksid qatranları ilə reaksiyaları aparılmış, termiki davamlı epoksisopolimerlər, propilxlorhidin və qlisid efirləri alınmışdır. Bu reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqları, sürət sabitlərinin və aktivləşmə enerjisinin qiymətləri tapılmışdır. Göstərilmişdir ki, sintez olunmuş bu birləşmələr, həmçinin, ilkin sooliqomerlər epoksid qatranlarının modifikatorları və bərkidiciləri kimi istifadə edilə bilər.

8. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş sooliqomerlər sənaye miqyasında istehsal edilən termoplastların, qatranların və kauçukların tərkibinə daxil edildikdə alınan materialların əsas istismar xassələrini (möhkəmlik, adgeziya, termiki davamlılıq və s.) gücləndirir və onlara antistatik xassə aşılayır. Eyni zamanda bu sooliqomerlər epoksid qatranları ilə kompozisyalarda bərkidici, termoplastlarla və elastomerlərlə kompozisyalarda fiziki-mexaniki xassələri gücləndirən dinamik strukturlaşdırıcı agent və antioksidant funksiyalarını da yerinə yetirir.

Dissertasiyanın məzmununa aid aşağıdakı işlər dərc olunmuşdur:

1. Mamedov B.A., Alieva D.N., Rzayev R.S., Ismailova Ch.O. // Synthesis of oliqomers and cooligomers of aromatic amines and phenols with aim of their use in creation of electro-conducting nano-compositions // Polymer Fibres, 2010, sec. 111.
2. Rzayev R. S. // Oliqo-1,3-dihidroksifenilfenilaminlərin sintezi və xassələri // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Aspirantların Elmi Konf. Materialları, Bakı, "Elm", 2010, s.197-200.

3. Rzayev R.S., //Amin və hidooksil qrupları saxlayan oliqoarilenlərin sintezi və xassələri // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası doktorantlarının Elmi Konf. materialları, Bakı "Elm" 2011, s.96-98.
4. Мамедов Б.А., Шахназарли Р.З., Рзаев Р.А., Назаралиев Х.Г., Ищенко Н.Я., Мамедов М.М., Гулиев А.М. // Синтез олигоди-гидроксифениленов и использование их при получении электро-проводящих резин // Полимерные Композиты и Трибология. (Поликомтриб-2011) Гомель, Белорусь, 27-30 июня 2011, с.149.
5. Мамедов Б.А., Шахназарли Р.З., Рзаев Р.А., Ищенко Н.Я., Назаралиев Х.Г., Мамедов М.М. //Получение и исследование свойств электропроводящих и теплостойких резин с использова-нием гидроксил- и аминсодержащих олигоариленов // Журнал химических проблем, 2011. N.1, s.27-39.
6. Rzayev R.S., Məmmədov B.Ə., Əliyeva D.N., Həsənova S.S. // 2-Metilanolin ilə 1.3-benzoldiolun birgəoliqomerlərinin sintezi və xassələri // Kimya Problemləri Jurnalı. Bakı, 2011, N.4, s.570-575.
7. Mamedov B.A., Shahnazarli R.Z., Ishenko N.Ya., Rzayev R.S., Nazaraliev Kh.G., Mamedov M.M., Guliyev A.M. // Synthesis of Oligohydroxynaphtylenes and Their Use in Making of Heat-Stable and ElectroConducting Rubbers // Journal of Chemistry and Chemical Engineering 2011 Vol.5, . No.8- 9, p.832-840.
8. Мамедов Б.А., Шахназарли Р.З., Рзаев Р.С., Ищенко Н.Я., Мамедов М.М., Назаралиев Х.Г., Нуруллаева Д.Р., Гулиев А.М. // Получение электропроводящих теплостойких прочных резин с применением олигогидрокси- и соолигогидроксиаминоариленов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград 2011, Том 2, с.421.
9. Рзаев Р.С., Шахназарли Р.З., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Мамедов М.М., Гулиев А.М. // Синтез и свойства олигогидрокси- и олигогидроксиаминоариленов // в книге "Пластмассы со специальными свойствами", Санкт-Петербург 2011, с.109-112.
10. Мамедов Б.А., Шахназарли Р.З., Рзаев Р.С., Ищенко Н.Я., Мамедов М.М., Назаралиев Х.Г., Нуруллаева Д.Р., Гулиев А.М. // Получение электропроводящих теплостойких прочных резин с применением олигогидрокси- и соолигогидроксиаминоариленов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград 2011, Том 2, с.421.

11. Rzayev R.S., Əliyeva D. N., Məmmədov B. Ə. Aromatik aminlərlə 1-naftolun birgəoligoqomerlərinin polimerlərə termiki davamlılıq, antioksidant və fntistatik xassələr aşılaman əlavələr kimi istifadəsi // Akademik Ə.M. Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, Bakı 2012, s.82
12. Məmmədov B.Ə., Rzayev R.S., Əliyeva D.N., Maşayeva S.S. 1,4-Diaminobenzolun rezorsinlə oksidləşmə sopolikondensləşməsi // Azərbaycan kimya jurnalı 2013, N 2, s.87-92.
13. Rzayev R.S., Əliyeva D.N., Maşayeva S.S, Məmmədov B.Ə. 1,4-Diaminobenzolun 1,3-benzoldiolla və 1-naftolla binar polifunksional sooligoqomerlərinin sintezi və xassələri // “Funksional monomerlər və polimerlər”, PMİ məqalələr toplusu 2013, s.136-145.
14. Rzayev R.S., Məmmədov B.Ə., Maşayeva S.S, Əliyeva D.N. // Parafenilendiaminin 1-naftolla polifunksional sooligoqomerlərinin alınması və xassələri // Journal of Qafqaz University. Bakı, 2013, V.1, N1, p.29-33.
15. Maşayeva S.S, Rzayev R.S. // Sooliqonaftolfenilaminlərin Molekulyar Oksigenlə qəlavə mühitdə oksidləşməsinin tədqiqi // Gənc alimlərin əsərləri, Bakı, 2013, N8, s.74-80.
16. Мамедов Б.А., Рзаев Р.С., Машаева С.С., Шахназарли Р.З., Гулиев А.М. // Получение соолигомеров 2-метиланилина с 1,3-дигидроксibenзолом и высокопрочных теплостойких композиционных материалов на их основе // Aplikovane Vedecke Novinky-2013, Dil-9, Chemie a chemicka technologie, Praha, 2013, p.19-31.
17. Məmmədov B.Ə., Rzayev R.S., Maşayeva S.S, Əliyeva D.N. // 1,4-Diaminobenzolun 1-naftolla polifunksional sooligoqomerlərinin sintezi // Akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransının materialları, II cild, Bakı-2013, s.73-75.
18. Məmmədov B.Ə., Rzayev R.S., Maşayeva S.S, Əliyeva D.N. // 2-Metilnilin ilə 1.3-dihidroksibenzolun polikonyuqə olunmuş polifunksional sooligoqomerlərinin sintezi // Akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” Respublika Elmi konfransı, Sumqayıt, 27-28 iyun 2013, s. 121-122.

Рзаев Рамил Сулдуз оглу
Получение и исследование свойств солигомеров
ароматических аминов с гидроксикариленами и их
композиций
РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена получению и исследованию свойств новых растворимых и плавких полисопряженных олигомеров, имеющих в элементарных звеньях аминные и гидроксильные группы. Исследованы закономерности и продукты реакции окислительной сополиконденсации 2-метиланилина (МАН) и 1,4-диаминобензола (ДАБ) с 1.3-дигидроксибензолом (ДГБ) и 1-нафтолом (Нф) в присутствии водного раствора гипохлорита натрия и перекиси водорода. При сополиконденсации МАН и ДАБ с ДГБ и Нф наряду с сополимерами образуются также гомоолигомеры соответствующего ДГБ или Нф. Показано, что повышение температуры, содержания окислителя и количества амина в мономерной смеси приводит к увеличению содержания сополимеров в составе продуктов реакции, а также доли аминных звеньев в составе сополимеров. Исследованы кинетические закономерности окисления синтезированных сополимеров, кислородом в щелочной среде и найдены значения кинетических и активационных параметров этих реакций. Показано, что при увеличении фениламинных звеньев в составе сополимеров и в ряду вода < метанол < этанол в качестве растворителя наблюдается тенденция увеличения в значениях констант скорости реакции, а уменьшения в величинах энергии активации реакции.

На основе бинарных сополимеров МАН и ДАБ с ДГБ и Нф синтезированы новые стабильные макрорадикалы ароксильного типа, полиэпоксиды и эпоксиополимеры и изучены их теплофизические, физико-механические, парамагнитные и электрические свойства. Показано, что с увеличением концентрации парамагнитных центров в их составе на $\sim 1 \div 2$ порядка их электрическая проводимость возрастает на $\sim 3 \div 5$ порядков.

Синтезированные сополимеры и продукты их превращения были использованы в качестве активной добавки к промышленным смолам, термопластам и эластомерам с целью повышения их термостойкости, электрической проводимости и других эксплуатационных свойств.

Rzayev Ramil Sulduz oglu
Preparation of cooligomers of aromatic amines with
hydroxyarylenes and their compositions and investigation of their
properties

S U M M A R Y

The dissertation work has been devoted to the preparation and investigation of properties of the new soluble and meltable polyconjugated oligomers having amine and hydroxyl groups in the elementary links. The regularities and products of the oxidative copolycondensation reaction of 2-methyl aniline (MAN) and 1,4-diaminobenzene (DAB) with 1,3-dihydroxybenzene (DHB) and 1-naphthol (Np) in the presence of aqueous solution of sodium hypochlorite and hydrogen peroxide have been investigated. In copolycondensation of MAN and DAB with DHB and Np along with cooligomers the homopolymers of the corresponding DHB or Np are also formed. It has been shown that a temperature rise, content of oxidizers and quantity of amine in the monomer mixture leads to the increasing of content of cooligomers in composition of reaction products and also a fraction of amine links in composition of cooligomers. The kinetic regularities of oxidation of the synthesized cooligomers by oxygen in alkaline medium have been investigated and the values of kinetic and activation parameters of these reactions have been found. It has been shown that in increase of phenyl amine links in the copolymers composition and in a series water < methanol < ethanol as a solvent it is observed an increasing tendency in the reaction rate constant values and decreasing in activation energy values of the reaction.

On the basis of binary cooligomers MAN and DAB with DHB and Np the new stable macroradicals of aroxyl type, polyepoxides and epoxy copolymers have been synthesized and their heat-physical, physical-mechanical, paramagnetic and electric properties have been studied. It has been shown that with concentration increasing of paramagnetic centers in their composition by a factor of a hundred $\sim 1 \div 2$ their electrical conductivity grows by a factor of a hundred $\sim 3 \div 5$.

The synthesized cooligomers and products of their conversion have been used as the active addition to the industrial resins, thermoplasts and elastomers with the aim of increase of their thermal stability, electrical conductivity and other operational properties.





Çapa imzalanmışdır: 04.17.2014
Kağız formatı: 60/84. Ofset çapı 1/16
Fiziki ç.v. 1,75. Tiraj: 100, Qiymət:
Ünvan: Sumqayıt şəh., 13-cü mkr. Niyazi küç.
E-mail: bilik-2008@mail.ru
Tel.: (012) 408 39 51; (018) 656 50 42.

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

На правах рукописи

РЗАЕВ РАМИЛ СУЛДУЗ ОГЛУ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
СООЛИГОМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С
ГИДРОКСИАРИЛЕНАМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

2304.01 - Химия макромолекул

БАКУ-2014