

## MÜXTƏLİF TƏBİƏTLİ DOLDURUCULARIN FUNKSIONALLAŞDIRILMIŞ FENOL-FORMALDEHİD OLİQOMERİNİN XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

F.Ə.Əmirov

*Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası*

*Doymamış alifatik epoksid birləşmələri ilə funksionallaşdırılmış fenol-formaldehid oliqomerinin fiziki-mexaniki və elektrofiziki xassələrinə texniki karbonun, koksun və alunit emalının qalıqları olan şlam mineralının ayrı-ayrılıqda və qarışıqlar şəklində təsiri öyrənilmişdir. Funksionallaşdırılmış fenol-formaldehid oliqomerinin fiziki-mexaniki xassələrinin yüksək göstəriciləri ilə yanaşı metalların korroziyadan qorunması üçün vacib elektrofiziki xassələrinin doldurucular əlavə edildikdə tənzimlənməsi mümkünlüyü araşdırılmışdır*

Doldurucular polimerlərin, xüsusi ilə də termoreaktiv oliqomerlərin əsasında kompozisiyaların alınmasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər, çünki bərkimə prosesi xeyli oturma (sıxlaşma) və yüksək sıxlığa malik torvari quruluşun əmələ gəlməsilə nəticələnir. Doldurucular bərkimiş oliqomerin fiziki-mexaniki xassələrini, o cümlədən kimyəvi davamlılıqlarını artırmaqla yanaşı eyni zamanda dağıdıcı mühitlərdə istismar üçün vacib olan elektrik göstəricilərinin pisləşməsinə səbəb olurlar [1].

Göstərilən amillər nəzərə alınmaqla termoreaktiv oliqomerlər əsasında qoruyucu polimer kompozisiyalarında istifadə edilən dolduruculara xüsusi tələbatlar irəli sürülür [2-4].

Dağıdıcı mühitlərdə istifadə ediləcək kompozisiyalar üçün doldurucular müxtəlif əlavələrdən və sudan təmizlənməli, kompozisiyaların bircinsliliyinin təmin edilməsi üçün tam dispersiyaya edilməlidirlər [5-8].

Kimyəvi quruluşunda funksional qruplar olan polimerlər əsasında korroziyadan qoruyucu örtük kompozisiyalarında doldurucunun təbiətindən asılı olaraq elektrofiziki xassələrin dəyişməsi az tədqiq edilmişdir.

Qoruyucu polimer kompozisiyalarında texniki karbon (TK), qrafit və onların qarışıqlarından istifadə edildikdə elektrik keçiriciliyinin artması ilə yanaşı quruma zamanı xeyli oturma və böyük daxili mexaniki gərginliklər yaranır [9].

Üzvi və qeyri-üzvi doldurucu qarışıqlarından istifadə edilməsi üzvi doldurucunun adsorbsiya aktivliyini tənzimləməyə və bununla da kompozisiyanın quruluşunu, sıxlığını və elektrik xassələrini dəyişməyə imkan verir [10-12].

Korroziyadan qoruyucu örtük kompozisiyalarında dispers doldurucuların hissəciklərinin fasiləsiz torvari quruluş əmələ gətirəcək həddi miqdarı çox hallarda yalnız bir elektrik keçirici istifadə edildikdə təyin edilmişdir. Müxtəlif təbiətli polimer və doldurucu qarışıqları

əsasında korroziyadan qoruyucu örtük kompozisiyalarının elektrik keçiriciliyi az öyrənilmişdir.

Göstərilənlərlə əlaqədar müxtəlif quruluşlu fenol-formaldehid oliqomerinin (FFO) elektrik keçiriciliyinə texniki karbon, koks və mineral doldurucuların ayrı-ayrılıqda və qarışıqlarda təsirinə öyrənilməsi aktual bir məsələdir.

Göstərilən məsələnin öyrənilməsində fenolun və formaldehidin polikondensləşməsi reaksiyası zamanı alifatik doymamış epoksid birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş FFO-dən istifadə edilmişdir. Modifikasiya reaksiyası turş və qələvi mühitlərdə 90-95°C reaksiya kütləsində iki layın: yuxarı-su və aşağı-oliqomer layının əmələ gəlməsinə qədər aparılmışdır. Oliqomer layının kütləsi isti su ilə neytral reaksiyaya qədər yuyulmuş və vakuum quruducusunda 50°C-də sabit kütləyə qədər qurudulmuşdur [13].

Aşağıdakı dolduruculardan istifadə edilmişdir:

**1. Koks.** Növü – KNPS – 85; nəmlik, % (kütlə) – 3.0; külün miqdarı, % (kütlə) – 0.3; kükürdün miqdarı, % (kütlə) – 0.4; sıxlıq (1300°C-də 5 saat qızdırıldıqdan sonra), kq/m<sup>3</sup> – 2100; mexaniki qarışıqlar, % (kütlə) – 4.0; uçucu maddələr, % (kütlə) – 0.7.

**2. Texniki karbon P-324.** Hissəciklərin orta diam., nm - 38÷42; xüsusi səth, m<sup>2</sup>/qr - 75÷82; yağ ədədi, ml/100 qr - 95÷105; sıxlıq, kq/m<sup>3</sup> – 1860; pH - 7÷9 (DS 7885-47)

**3. Şlam (alunit emalı qalıqları), yuyulmadan sonra.** Tərkib, %: SiO<sub>2</sub> – 84; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.4; K<sub>2</sub>O – 0.3; Na<sub>2</sub>O – 0.3; pH – 7; sıxlıq, kq/m<sup>3</sup> - 3960; xüsusi səth, m<sup>2</sup>/qr – 0.32; nəmlik, % - 0.25; hissəciklərin ölçüləri, mkm - 3÷12.0; hissəciklərin forması – dairəvi. Şlamın tərkibində Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olması onun inhibitor təsirini təmin edir.

Modifikasiya edilmiş FFO-nin fiziki-mexaniki xassələrinin tədqiqi göstərmişdir ki, alifatik doymamış epoksid birləşmələri ilə modi-

fikasiya edildikdə FFO-nin bir sıra xassələrinin göstəriciləri yaxşılaşır.

FFO-nin adgeziya davamlılığı 1.85-dən 3.0÷3.2 MPa qədər, Vikaya görə istiliyə davamlılığın 50÷70°C və Brinelə görə bərkliyin 238-240 MPa hədlərində, elektrik davamlılığının isə 2 dəfə artdığı və  $\rho_v$ -nin qiymətinin isə 2 tərtib azaldığı müşahidə edilir. Texniki karbonla (30 k.h miqdarında), doldurulmuş kompozisiyaların fiziki-mexaniki və elektrik xassələrinin tədqiqi kompozisiyaların xassələrinin daha da yaxşılaşdığını göstərir (cədvəl 1). Modifikasiya edilmiş FFO-nin texniki karbonla doldurulmuş kompozisiyalarında Brinelə görə bərkliyin ilkin və modifikasiya edilmiş FFO-ə nisbətən artması müşahidə edilir. Nümunələrin bərkliyinin artması doldurulmuş kompozisiyalarda makromolekullararası əlaqələrin daha çox olması ilə izah edilir.

Koksla doldurulmuş, modifikasiya edilməmiş FFO-nin elektrik xassələri göstəriciləri də dəyişir, ancaq bu göstəricilər elektrik keçiricilik göstəriciləri səviyyəsində

deyillər. Koksla doldurulmuş FFO-nin xüsusi həcmi elektrik müqaviməti  $\rho_v$  2÷3 tərtib dəyişir.  $M_1$  və  $M_2$  ilə modifikasiya olunmuş və koksla doldurulmuş nümunələrin  $\rho_v$  göstəricisi 4÷5 tərtib azalır. Koksla doldurulmuş FFO əsasında kompozisiyaların Brinelə görə bərkliyi, texniki karbonla doldurulmuş kompozisiyaların bərkliklərindən azdır. Belə fərq FFO-koks sistemində polimer – doldurucu hissəcikləri əlaqələrinin FFO texniki karbon əsasında kompozisiyalara nisbətən az olması ilə izah edilir.

30 k.h. şlamlı doldurulmuş FFO əsasında kompozisiyaların adgeziyaya davamlılığının az olması doldurucunun oksid əsaslı olması ilə izah edilir. Modifikasiya edilməmiş FFO əsasında kompozisiyalara nisbətən, yüksək adgeziya davamlılığına malik nümunələrdə, bu göstərici 2.8 MPa-dır və texniki karbon və koksla doldurulmuş kompozisiyaların adgeziya göstəricilərinə nisbətən azdır (cədvəl 1).

**Cədvəl 1.** Modifikasiya edilmiş FFO əsasında kompozisiyaların fiziki-mexaniki və elektrofiziki xassələri

No	Kompozisiyaların tərkibi, % (kütlə)	Adgeziya davamlılığı, MPa	Vikaya görə istiliyə davamlılıq °C	Brinelə görə bərklik, MPa	Elektrik davamlılığı E, kV/mm	Xüsusi həcmi elektrik müqaviməti $\rho_v$ , Om·m	Dielektrik nüfuz etmə $\epsilon'$ , 1 MHz	Dielektrik itkiləri bucağının tangensi (tg $\delta$ ), 1MHz·10 <sup>2</sup>
1.	FFO-10 modifikasiya edilməmiş	1.85	110	215	18.0	1·10 <sup>11</sup>	2.5	0.60
2.	M <sub>1</sub> FFO -100	3.0	160	238	34.0	2·10 <sup>9</sup>	2.75	0.80
3.	M <sub>2</sub> FFO -100	3.2	185	240	36.0	2·10 <sup>9</sup>	2.82	0.85
4.	FFO-100 P-324-30 k.h.	1.62	121	231	26.0	6.5·10 <sup>6</sup>	2.8	0.90
5.	M <sub>1</sub> FFO – 100 P–324-30 k.h.	2.8	171	251	41.0	4·10 <sup>5</sup>	3.1	0.97
6.	M <sub>2</sub> FFO – 100 P–324-30 k.h.	2.8	188	255	41.0	6·10 <sup>4</sup>	3.3	0.97
7.	FFO – 100 Koks– 30 k.h.	1.65	118	230	26	5·10 <sup>8</sup>	2.8	0.90
8.	M <sub>1</sub> FFO – 100 Koks– 30 k.h.	2.4	170	245	38	5·10 <sup>7</sup>	2.9	0.97

9.	M <sub>2</sub> FFO – 100 Koks – 30 k.h.	2.7	182	245	40.0	7·10 <sup>6</sup>	2.9	0.97
10.	FFO – 100 Şlam – 30 k.h.	1.60	122	233	22	3·10 <sup>9</sup>	2.6	0.65
11.	M <sub>1</sub> FFO – 100 Şlam – 30 k.h.	2.2	171	246	34	1·10 <sup>9</sup>	2.6	0.69
12.	M <sub>2</sub> FFO – 100 Şlam – 30 k.h.	2.4	179	248	36	1·10 <sup>8</sup>	2.6	0.69

Texniki karbon və koks qarışığı ilə (15:15 k.h.) doldurulmuş nümunələrin fiziki-mexaniki xassələri göstəriciləri texniki karbonla doldurulmuş kompozisiyaların göstəricilərinə uyğundur (cədvəl 2). Bu doldurucu qarışıqlarından kompozisiyaların ucuzlaşdırılması, onların texnoloji xassələrinin yaxşılaşdırılması, emalın sürətləndirilməsi və s. üçün istifadə edilə bilər.

Yüksək səthi aktivliyə və inkişaf etmiş quruluşa malik dispers hissəcikləri olan texniki karbon və koks ilə doldurulmuş kompozisiyaların adgeziya davamlılığının daha yüksək olması bu doldurucuların oliqomerlə daha yaxşı qarışması ilə izah edilir. Doldurucu hissəcikləri oliqomerlə daha yaxşı islanır. Şlamla doldurulmuş nümunələrin elektrik xassələrinin göstəriciləri antistatik polimer kompozisiyalarının göstəriciləri səviyyəsindədir. Şlamla doldurulmuş, modifikasiya edilmiş FFO-nin xüsusi həcmi elektrik müqaviməti  $10^5 \div 10^6 \text{ Om}\cdot\text{m}$  qiymətləri səviyyəsindədir. Bu göstəricilər antistatik xassələrə malik kompozisiyaların göstəricilərinə yaxındır. Şlamla doldurulmuş kompozisiyaların dielektrik nüfuzetmə və dielektrik itkiləri bucağının tangensi göstəriciləri də tam keçiriciliyi təmin etməyən göstəricilərdir.

Texniki karbon və koks doldurucuları qarışığı ilə doldurulmuş kompozisiyaların elektrik xassələrinin göstəriciləri, doldurucular qarışığının kompozisiyaların elektrik xassələrini tənzimlənməsi üçün daha əlverişli olduğunu göstərir.

Göründüyü kimi doldurucular qarışığı kompozisiyaların elektrik xassələri göstəricilə-

rini antistatik polimer materialları göstəriciləri səviyyəsində tənzimləməyə imkan verir.

Belə nəticə çıxarmaq olar ki, alınmış kompozisiyalarda texniki karbon – koks – şlam (10:10:10) qarışığında müxtəlif quruluşa malik hissəcikləri olan doldurucuların olmasına baxmayaraq daha aktiv doldurucunun quruluşu saxlanılır. Qarışma və bərkimə zamanı, metal oksidləri qarışığından ibarət olan və kompozisiyalara mineral doldurucu xassələri verən şlam səthi aktiv quruluşa malik hissəcikləri olan doldurucuların polimer əsasda paylanmasını yaxşılaşdırır (cədvəl 2).

Şlam kompozisiyalarda aktiv doldurucunun miqdarını xeyli azaltmağa, əlverişli texnoloji və fiziki-mexaniki xassələrin əldə edilməsinə imkan yaradır.

Alınmış nəticələrdən göründüyü kimi FFO-nin alifatik doymamış epoksid birləşmələri ilə modifikasiyası nəticəsində oliqomerin əldə edilmiş yüksək fiziki-mexaniki xassələrinin göstəricilərini saxlamaqla yanaşı, metalların korroziyadan qorunması üçün vacib amillərdən olan, elektrik xassələrinin göstəricilərini müxtəlif təbiətli doldurucular qarışığı ilə tənzimləməklə tələb edilən səviyyədə saxlamaq mümkündür. Modifikasiya nəticəsində funksionallığı artmış FFO-nin doldurucu hissəcikləri ilə kimyəvi əlaqəsinin intensivliyini müxtəlif təbiətli doldurucular qarışığı ilə tənzimləməklə fiziki-mexaniki xassələri yüksək və elektrofiziki xassələrinin göstəriciləri istənilən səviyyədə olan kompozisiyalar təklif edilmişdir.

**Cədvəl 2.** Modifikasiya edilmiş və doldurucu qarışığı ilə doldurulmuş FFO əsasında kompozisiyaların fiziki-mexaniki və elektrik xassələri

№	Kompozisiyaların tərkibi, kütlə hissə.	Adgeziya davamlılığı, MPa	Vikaya görə istiliyə davamlılıq, °C	Brinelə görə bərklik, MPa	E, KV/mm	$\rho_v$ , Om·m	$\epsilon'$ , 1 MHz	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$ , 1 MHz
1.	FFO – 100 P-324-15 Koks – 15	1.8	123	230	26	2·10 <sup>7</sup>	2.5	0.85
2.	M <sub>1</sub> FFO – 100 P-324-15	2.6	175	250	40	6·10 <sup>4</sup>	2.8	0.9

	Koks – 15							
3.	M <sub>2</sub> FFO – 100 P–324–15 Koks – 15	2.6	180	251	40	5·10 <sup>3</sup>	3.0	0.9
4.	FFO – 100 P– 324-10 Koks– 10 Şlam – 10	1.8	125	230	28	2·10 <sup>6</sup>	2.5	0.8
5.	M <sub>1</sub> FFO – 100 P– 324-10 Koks – 10 Şlam – 10	2.8	180	245	42	2·10 <sup>5</sup>	2.7	0.8
6.	M <sub>2</sub> FFO – 100 P–324-10 Koks – 10 Şlam -10	2.8	185	245	42	7·10 <sup>4</sup>	2.9	0.85

## ƏDƏBİYYAT

1. Энциклопедия полимеров. Т.2. М.: Сов.Энциклопедия. 1974. С.325, 332, 340.
2. Bilalov Y.M., Naibova T.M, Əmirov F.Ə., Qaibova N.M. // ADNA. Azərbaycan Ali Texniki məktəbinin xəbərləri. Kimya və kimya texnologiyası. 2003.№ 6. S.32-37.
3. Bilalov Y.M., Vəliyev M.Q., Naibova T.M., Əmirov F.Ə. //Azərbaykimya jurnalı. 2004. № 3. S.26-30.
4. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия. 1987. 224 с.
5. Rəhimov A.M. // ADNA. Elmi əsərlər. Bakı. 1997. №3. S. 68-70.
6. Белый В.А., Климович А.Ф., Гуринович Л.М. // Пласт.массы. 1975. №7. С.53-55.
7. Шахмалиев А.М., Ин Шен Кан, Билалов Я.М.и др. Модификация эпоксидного олигомера реакционноспособным олигомером. // Комп. матер. М.: Изд. Химия. 1990. №1. С.7-9.
8. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия. 1984. 240с.
9. Пат. 6683131 США. Заявл. 16.03.2000. Опубл. 27.01.2004.
10. Анели Дж., Куртанидзе К.Р. //Пласт.массы. 1999. №7. С.5-7.
11. Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия. 1998. 108 с.
12. Головин В.А., Ильин А.Б. Материалы и технология ВИКОР для противокоррозионной защиты резервуаров и трубопроводов. Транс. и хранение нефтепродуктов. 2002. № 5-6. С.14-15.
13. Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М и др. // Пласт.массы. № 1. 2001. С.23-25.

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Ф.А.Амиров

*Исследовано влияние наполнителей – технического углерода, кокса, шлама на физико-механические и электрофизические свойства фенолоформальдегидного олигомера, функционализированного алифатическими непредельными эпоксидными соединениями. Установлено, что введение наполнителей в состав функционализированного олигомера приводит к улучшению его основных физико-механических показателей. Рассмотрена также возможность регулирования электрофизических свойств модифицированного олигомера, что чрезвычайно важно при использовании этих олигомеров в качестве антикоррозионных покрытий.*

**THE INFLUENCE OF VARIED NATURE FILLERS ON PROPERTIES  
OF FUNCTIONALIZED PHENOLFORMALDEHYDE OLYHOMERS**

*F.A.Amirov*

*The influence of fillers – technical carbon, coke and slime on physical-mechanical and electro physical properties of phenolformaldehyde olyhomer, functionalized by aliphatic unlimited epoxy compaunds, has been analysed. It revealed that the injection on fillers into the composition of functionalized olyhomer results in improving its main physical-mechanical indices. The possibility of regulating electrophysical properties of modified olyhomer has also been considered which is very important for olyhomers application as anti-corrosion coating.*