

UOT 678.620.32:21

## FUNKSIONALLAŞDIRICI KOMPONENTLƏRİN FENOL-FORMALDEHİD OLİQOMERİNİN TEXNOLOJİ VƏ FİZİKİ-MEXANİKİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

F.Ə.Əmirov

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

e-mail: [Fariz\\_emiroy@mail.ru](mailto:Fariz_emiroy@mail.ru)

*Alifatik doymamış epoksid birləşmələrlə, xlorlaşdırılmış və sulfoxlorlaşdırılmış ataktik polipropilenlə funksionallaşdırılmış fenol-formaldehid oliqomerinin texnoloji və fiziki-mexaniki xassələri tədqiq edilmişdir.*

*Açar sözlər: ataktik polipropilen, fenol-formaldehid oliqomeri*

Oliqomerlərin bərkimə proseslərində funksional qrupların birləşmə reaksiyaları nəticəsində aşağı molekullu maddənin – H<sub>2</sub>O, HCl və s. ayrılması nəticəsində sərbəst həcm, oturmanın və daxili mexaniki-gərginliyin yaranması baş verir [1,2].

Böyük sərbəst həcm, oturmanın və daxili gərginliklərin yaranmasının qarşısının alınması üçün oliqomerlər bərkimə prosesindən əvvəl modifikasiyaedici maddələrlə müəyyən təsiredici şəraitdə qarışdırılırlar.

Fenol-formaldehid və epoksid oliqomerləri əsasında qoruyucu örtüklərin qoruyuculuq xassələri yuxarıda göstərilən quruluş xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bunları nəzərə alaraq metal səthlərin korroziyadan qorunması üçün istifadə edilən oliqomerlər müxtəlif üsullarla modifikasiya edilirlər [3,4].

Modifikasiya nəticəsində böyük həcmi oturmanın (7-8%) və daxili gərginliklərin əmələ gəlməsinin qarşısı alınır. Oliqomerlərin texnoloji xassələri və bərkimədən sonra fiziki-mexaniki xassələri yaxşılaşır.

Rezol və novalak tipli fenol-formaldehid oliqomerləri alifatik doymamış epoksid birləşmələri və funksional qruplar –Cl və –SO<sub>2</sub>Cl saxlayan yüksək-molekullu ataktik polipropilenlə funksionallaşdırılmışdır [5,6].

Bununla yanaşı, tərkibində funksional qrupları olan polimerlər əsasında alınan kompozisiyaların fiziki-mexaniki xassələri az tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə alifatik doymamış epoksid birləşmələrlə, xlorlaşdırılmış və sulfoxlorlaşdırılmış ataktik polipropilenlə funksionallaşdırılmış fenol-formaldehid oliqomerinin texnoloji və fiziki-mexaniki xassələri tədqiq edilmişdir

Modifikasiya edilmiş (MFFO) oliqomerin laboratoriya reaktorunda sintezi aşağıdakı kimi aparılmışdır. Fenolun, formaldehidin hesablanmış miqdarı 60°C-də 20 dəqiqə qarışdırılır və reaksiya kütləsinin pH-ı HCl vasitəsilə 1÷3-ə, NH<sub>4</sub>OH ilə 8÷9-a çatdırılır.

Sonra uyğun modifikatorun hesablanmış miqdarı tədricən reaksiya qarışığına əlavə edilir. Reaksiya mühitinin temperaturu 90-95°C-ə qədər artırılır və müəyyən müddətdən sonra reaksiya kütləsinin rəngi tündləşir və iki laya: yuxarı – su və aşağı – oliqomer laylarına ayrılır. Oliqomer kütləsi isti su ilə neytral reaksiyaya qədər yuyulur və vakuum quruducuda 50°C-də sabit kütləyə qədər qurudulur.

Rezol tipli oliqomerlərin bərkimə prosesinin izotermiki əyriləri müxtəlif bərkimə temperaturlarında 2 qr. kütlədə nümunələr üçün çıxarılmışdır.

Bərkimə reaksiyası zamanı ayrılan istilik ΔQ aşağıdakı bərabərliklə hesablanmışdır:

$$\Delta Q = \Delta T C_k \cdot m \quad (1)$$

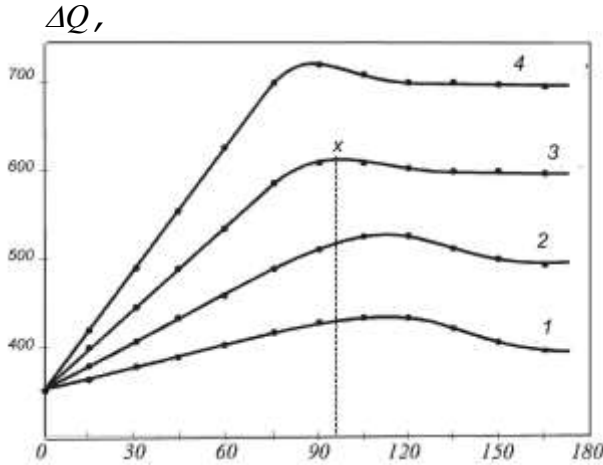
burada: ΔT- bərkimə temperaturu ilə bərkimə nümunənin kütləsinin temperatur fərqi, °C (az kütləli nümunələr üçün ΔT=T<sub>bar</sub>); C<sub>k</sub> – oliqomerin xüsusi istilik tutumu, C/kq °C; m – nümunənin kütləsi, kq (0,002 kq).

Modifikasiya edilməmiş FFO-nin bərkimə prosesində nümunənin daxilində temperaturun dəyişməsi kinetikasının öyrənilməsi göstərmişdir ki, proses iki mərhələdə davam edir. Birinci mərhələdə gel əmələgəlmə böyük sürətlə gedir və gel əmələgəlmədən sonra istilik ayrılmanın sürəti azalır, temperatur artdıqca gel əmələgəlmənin maksimum zonası daha dəqiq müşahidə edilir Oliqomerlərin bərkiməsinin ekzotermik əyrilərinin analizi bərkimənin 160°C-də aparılmasının daha məqsəduyğun olduğunu göstərir, çünki 180°C-də bərkimə prosesində oliqomerlərin parçalanması nəzərə alınmalıdır. 120-140°C-də isə gel əmələgəlmədə maksimumun daha gec yarandığı müşahidə edilir (şəkil 1).

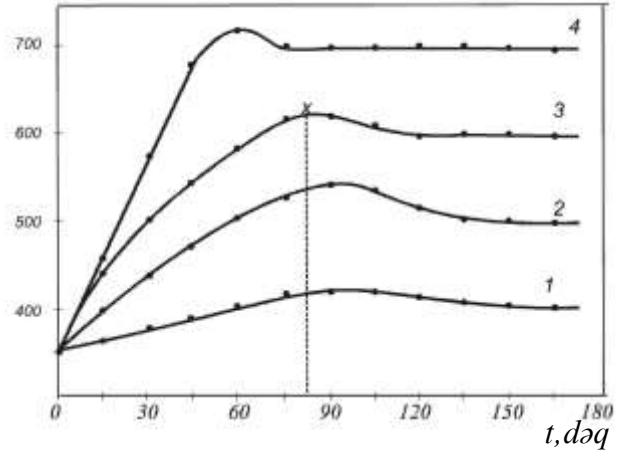
Modifikasiya edilmiş FFO-də bərkimə prosesinin ekzotermik əyrilərindən gel əmələgəlmədə maksimumun yaranmasının tezləşdiyi müşahidə edilir (şəkil 2). Bu tezləşmə alifatik doymamış epoksid birləşmələri ilə

modifikasiya sonra FFO-nın tərkibində əlavə -OH qruplarının və ikiqat əlaqənin daxil edilməsi ilə izah edilir. Gel əmələ gəlmədə maksimumunun tezləşməsi bərkimə reaksiyasının sürətləndirir. Araşdırmaların əsas məqsədi

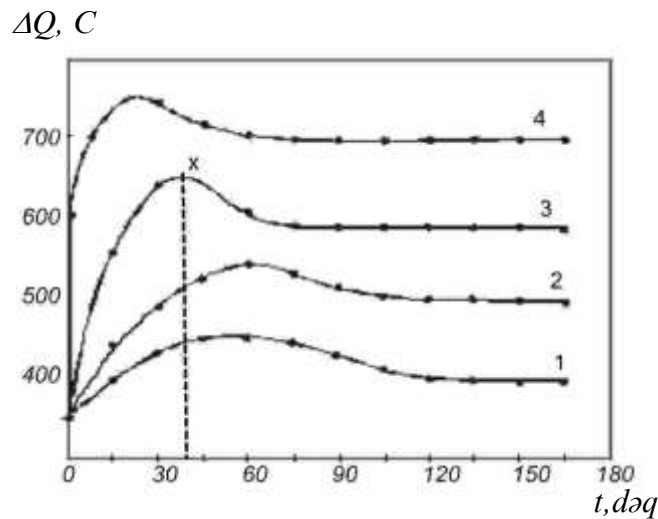
dağıdıcı mühitlərdə metalların qorunması üçün kompozisiyaların alınması olduğunu nəzərə alaraq funksionallaşdırıcı komponentlərin oliqomerlərin bərkimə prosesinə təsiri öyrənilmişdir.



**Şəkil 1.** Modifikasiya olunmamış FFO-nın bərkiməsinin izotermik əyriləri. 1 - 120°C, 2 - 140°C, 3 - 160°C, 4 - 180°C



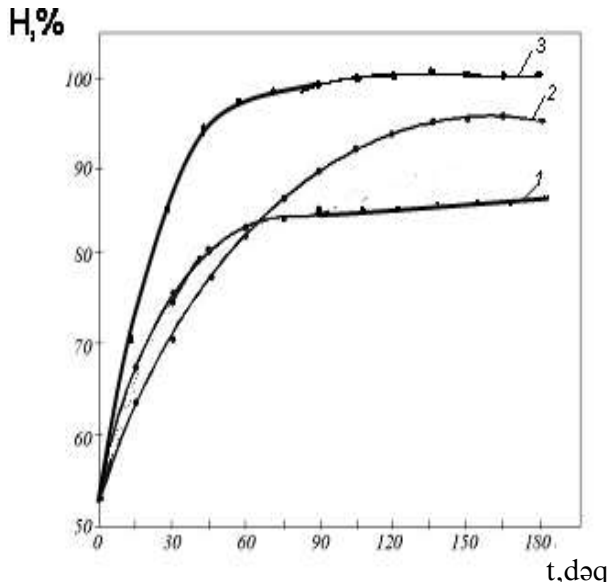
**Şəkil 2.** Alifatik doymamış epoksid birləşmələri (M<sub>1</sub>) ilə modifikasiya olunmuş FFO-nın bərkiməsinin izotermik əyriləri. 1- 120°C, 2 - 140°C, 3 - 160°C, 4 - 180°C.



**Şəkil 3.** Modifikasiya olunmuş və 30 k.h. P-324 texniki karbon ilə doldurulmuş FFO-nın bərkiməsinin izotermik əyriləri. 1- 120°C, 2 - 140°C, 3 - 160°C, 4-180°C

Modifikasiya olunmuş oliqomərə doldurucunun əlavə edilməsi izotermiki maksimumun yaranmasını daha da tezləşdirir. Modifikasiya edilmiş və 30 k.h. TK (P-324, xüsusi səth 75÷82 m<sup>2</sup>/qr) əlavə olunmuş FFO-

nin bərkimə prosesinin kinetik əyrilərində maksimum və tarazlığın bu cür yerdəyişməsi doldurucu hissəciklərinin sistemdə adsorbsiya təsiri nəticəsində bərkimə prosesinin sürətlənməsi ilə izah edilir (şəkil 3).



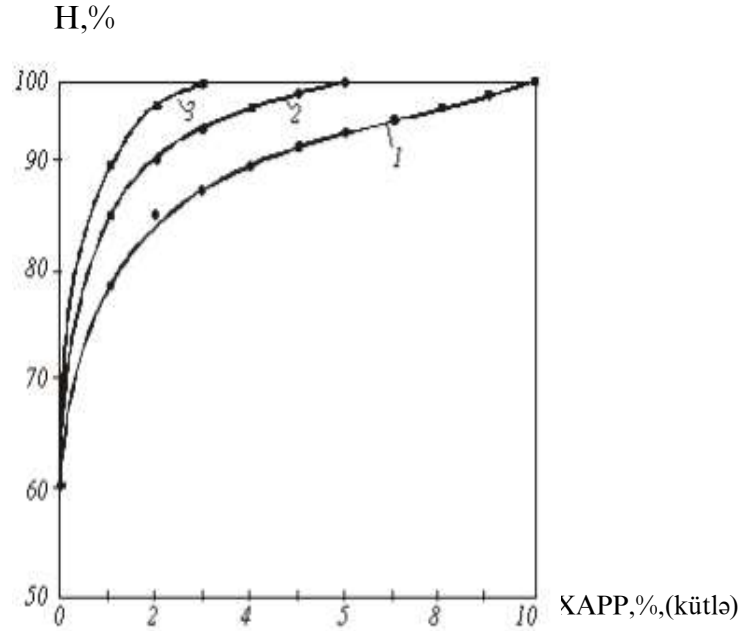
**Şəkil 4.** 160°C-də həll olmayan fraksiyanın əmələ gəlməsi: modifikasiya edilməmiş (1), modifikasiya edilmiş (2); modifikasiya edilmiş və TK-la doldurulmuş (3)

Həll olmayan fraksiyanın əmələ gəlməsinin vaxtdan və kompozisiyanın tərkibindən asılılığının öyrənilməsi göstərmişdir ki, gel əmələ gəlmə prosesinin sürəti modifikasiya olunmamış FFO < modifikasiya olunmuş FFO < modifikasiya olunmuş və TK əlavə edilmiş FFO ardıcılığı ilə artır. Ən yüksək (100% qədər) gel əmələgəlmə modifikasiya edilmiş və 30 k.h. texniki karbon əlavə edilmiş FFO-də müşahidə edilir (şəkil 4).

Oliqomerlərin izotermiki bərkimə prosesi zamanı torvari quruluşun əmələ gəlməsi bərkimə nümunədə daxili gərginliklər yaradır və oliqomerlərdən alınan məmulatların və örtüklərin xassələri pisləşirlər.

Bərkimə prosesində yaranmış daxili gərginliklərin tənzimlənməsi və bərkiməmiş oliqomerin zərbə davamlılığını artırmaq məqsədi ilə modifikasiya olunmuş FFO-nin xlorlaşdırılmış (XAPP) və sulfoxlorlaşdırılmış ataktik polipropilenlə (SXAPP) plastifikasiyası və eyni zamanda funksionallaşdırılması aparılmışdır.

XAPP və SXAPP seçilməsi bu funksional qruplar saxlayan polimerlərin polimer qarışıqlarında lif şəkilli quruluş əmələ gətirmələri və FFO ilə yaxşı qarışmalarına əsaslanmışdır. Bu əlavələrin kompozisiyaların adgeziya davamlılığını və su udulmaya müqavimətini artırmaları



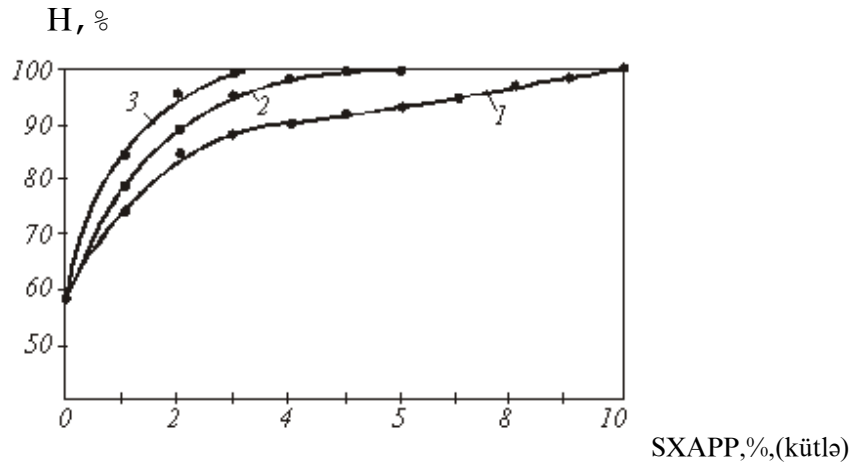
**Şəkil 5.** XAPP-nin modifikasiya edilməmiş (1), modifikasiya edilmiş (2) və modifikasiya və TK əlavə edilmiş (3) FFO-nin bərkimə dərəcəsinə təsiri

gözlənildiyini nəzərə alaraq XAPP və SXAPP modifikasiya edilməmiş, modifikasiya edilmiş, TK-la doldurulmuş FFO-nin bərkimə dərəcəsinə təsiri öyrənilmişdir (şəkil 5).

Alınmış nəticələr göstərir ki, XAPP-nin gel əmələ gəlmə prosesinə təsiri müxtəlif tərkibli kompozisiyalar üçün müxtəlifdir. Modifikasiya edilməmiş FFO-nin gel əmələ gətirməsinin sürətlənməsi XAPP-nin 6-8% (kütlə), modifikasiya olunmuş FFO-də 3-5% kütlə və modifikasiya edilmiş, TK əlavə edilmiş FFO-də isə 1-2% (kütlə) miqdarında əlavə olunduqda müşahidə edilir. Sonrakı araşdırmalarda kompozisiyaların tərkibində XAPP-nin miqdarı 4% (kütlə) götürülmüşdür. İstifadə edilmiş XAPP-də xlorun miqdarı 25.4% (kütlə)-dir. Tədqiqatlarda tərkibində 46.7 və 66.2% (kütlə) xlor olan nümunələrdən də istifadə edilmiş və göstərilmişdir ki, tərkibində 46.7 və 66% (kütlə) xlor olan XAPP nümunələrinin FFO ilə qarışması çətinləşir və alınan kompozisiyaların bərkliyi yüksək olur. Bərkliyin artması tərkibində 46.7 və 66% (kütlə) xlor olan xlorlaşdırılmış APP-nin funksionallığının daha yüksək olması və bu səbəbdən sistemdə makromolekullararası əlaqələrin xeyli artması ilə izah edilir. Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq tədqiqatlar üçün tərkibində 25.4% (kütlə) xlor olan APP götürülmüşdür.

Modifikasiya edilməmiş, modifikasiya edilmiş və TK əlavə edilmiş FFO-nin bərkimə dərəcəsinə SXAPP-nin(40% Cl; 0.3% (kütlə) S) təsirinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, ən yüksək bərkimə dərəcəsi SXAPP-nin modifikasiya edilməmiş FFO-ə – 4-5% (kütlə), modifikasiya edilmiş FFO-ə 1-2% kütlə və modifikasiya edilmiş, TK-la doldurulmuş FFO-ə isə 1.0-1.5% (kütlə) miqdarında əlavə olunduqda əldə edilir. Göstərilənləri nəzərə alaraq sonrakı tədqiqatlarda FFO əsasında

kompozisiyalarda SXAPP-nin miqdarı 2% (kütlə) götürülmüşdür. Alınmış nəticələr göstərmişdir ki, xlorlaşdırılmış və sulfoxlorlaşdırılmış ataktik polipropilen FFO əsasında kompozisiyaların gel əmələ gətirmə və bərkimə sürətini artırır. Bərkimənin sürətinin artması texniki karbon hissəciklərinin daha yüksək elastikliyə malik olan XAPP və SXAPP fazalarında, FFO-nə nisbətən asan adsorbsiya edilməsi və qarışıqda bərabər paylanması ilə izah edilir.



Şəkil 6. SXAPP-nin modifikasiya edilməmiş (1), modifikasiya edilmiş (2), modifikasiya edilmiş və TK əlavə edilmiş (3) FFO-nin bərkimə dərəcəsinə təsiri

Funksionallaşdırılmış FFO-nin bir sıra istismar xassələrinin tədqiqi göstərir ki, bu oliqomerlər, modifikasiya edilməmiş oliqomerlərə nisbətən, daha yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malikdirlər (cədvəl).

Doymamış alifatik epoksid birləşmələri ilə modifikasiya edilmiş –  $M_1$ FFO və  $M_2$ FFO oliqomerlərinin dartılmada, əyilmədə, zərbəyə

və Martensə görə istiliyə davamlılıqları göstəricilərinin, modifikasiya edilməmiş FFO-nin göstəricilərinə nisbətən yaxşılaşması müşahidə edilir. Zərbəyə davamlılığın 3 dəfəyə qədər artması isə modifikasiya nəticəsində daxili plastifikasiyanın getməsi və qarışıqda relaksasiya proseslərinin asanlaşması ilə izah edilir.

Modifikasiya edilmiş (% (kütlə)) fenol-formaldehid oliqomerlərinin fiziki-mexaniki xassələri

№	Göstəricilərin adları	FFO mod. edilməmiş 100	$M_1$ FFO-100	$M_2$ FFO-100	FFO-96 XAPP-4,0	FFO-98 SXAPP-2,0	$M_1$ FFO-96 XAPP-4,0	$M_2$ FFO-96 XAPP-4,0	$M_1$ FFO-98 SXAPP-2,0	$M_2$ FFO-98 SXAPP-2,0
1.	Dartılmada davamlılıq, 25°C-də MPa	45	52	53	50	50	57	58	59	59
2.	Əyilmədə davamlılıq, 25°C-də MPa	75	81	84	80	81	89	92	90	91
3.	Qırılmada nisbi uzanma, %	2.7	5	5	7	6	11	11	10	10

4.	Zərbəyə davamlılıq, U-1A cihazında, ş.v.	5.0	14	15	16	14	19	21	21	22
5.	Rəqqas cihazında təyin edilmiş bərklik, ş.v	0.95	0.93	0.93	0.96	0.96	0.97	0.97	0.98	0.98
6.	Martensə görə istiliyə davamlılıq, °C	108	118	118	112	114	124	124	126	126

Funksionallaşdırma zamanı molekulyar kütləsinin artması və bərkimə prosesində epoksid qrupunun açılması nəticəsində yeni – OH qruplarının əmələ gəlməsi qarışıqda makromolekullararası əlaqələrin artmasına və bərkidikdən sonra kompozisiyaların fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşmasına səbəb olur. Modifikasiya edilmiş FFO-nə xlorlaşdırılmış və sulfoxlorlaşdırılmış ataktik polipropilen əlavə edildikdə onun dartılmada, əyilmədə və zərbəyə davamlılıq göstəricilərinin yaxşılaşması XAPP və SXAPP-in qarışıqda dispers elastiki faza rolunu oynaması ilə izah edilir. Bu nümunələrin zərbəyə və istiliyə davamlılıq, nisbi uzanma göstəriciləri, modifikasiya olunmamış FFO-nin göstəricilərinə nisbətən, daha yüksəkdir. XAPP və SXAPP bərk oliqomer fazasının tərkibində dispers faza şəklində olduğundan oliqomerə kauçukların plastik

kütlələrin zərbəyə davamlılığını artırmaları mexanizmi ilə təsir göstərilir.

Zərbəyə davamlılıq göstəricisinin artması modifikasiya olunmuş M<sub>1</sub>FFO və M<sub>2</sub> FFO oliqomerlərinə, XAPP və SXAPP əlavə etdikdə daha yaxşı müşahidə edilir. Nümunələrin mexaniki, istilik və zərbəyə davamlılıq göstəricilərinin daha çox artması müşahidə edilir, zərbəyə davamlılıq göstəricisi 4 dəfədən çox, istiliyə davamlılıq 15-16°C artır. Göstərilən xassələrin yaxşılaşması eyni zamanda XAPP və SXAPP-in modifikasiya edilmiş FFO ilə yaxşı qarışması ilə izah edilir.

Modifikasiya nəticəsində fenol-formaldehid oliqomerinin funksionallığının və molekulyar kütləsinin artması FF oliqomerinin yüksək funksionallığa malik polimerlərlə yaxşı qarışmasına imkan verir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Полимерные смеси. Сборник./Под ред.Д.Пола и С.Ньюмена. М.:Мир. 1981. Т.1. 549 с.
2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: ВШ. 1991. 420 с.
3. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия. 1987. 224 с.
4. Мурадов А.В. Прогнозирование срока службы изоляционных покрытий подземных нефтегазопроводов. М.: Нефть и газ. 2002. 115 с.
5. Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М и др. // Пласт.массы. № 1. 2001. С.23-25.
6. Bilalov Y.M., Həsənov Y.N., Əmirov F.Ə., Məmmədov İ.S. // ATU «Elmi əsərlər. Fundamental elmlər». Bakı. 2003. № 3. cild.2 (7). səh.3-8.

#### **ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

**Ф.А.Амиров**

*Модификация феноло-формальдегидного олигомера резольного типа ненасыщенными алифатическими эпоксидными соединениями ускоряет процесс отверждения олигомера. Функционализация модифицированного олигомера хлорированным и сульфохлорированным атактическим полипропиленом и введение технического углерода позволяет достичь максимума степени отверждения и улучшения физико-механических свойств отвержденного олигомера. Смеси функционализирующих компонентов и технического углерода с феноло-формальдегидным олигомером позволяют получать композиции с высокими защитными свойствами для защиты металлов от коррозии в агрессивных средах.*

---

***INFLUENCE OF FUNCTIONING COMPONENTS OF TECHNOLOGICAL AND  
PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES ON PHENOL-FORMALDEHYDE  
OLYHOMERS***

***F.A.Amirov***

*Modification of phenol-formaldehyde oligomer of resole-resin type by non – saturated aliphatic epoxide compounds accelerates the process of oligomer hardening. Functioning of modified oligomer by chlorinated and sulphochlorinated atactic polypropylene and injection of technical carbon into the mixture allows getting maximum degree of physico-mechanical properties of hardened oligomer. Mixtures of functioning components and technical carbon with phenol-formaldehyde oligomer make it possible to obtain protective compositions with high protective properties for protection of metals against corrosion in aggressive medium.*