

A NEW COMPOSITION BASED ON OLIGOMERS USED IN THE PREPARATION OF COMPOSITES FOR VARIOUS PURPOSES

T.M. Naibova

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan
n.tamilla51@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

ABSTRACT

In order to improve the physico-chemical, physico-mechanical and operational indicators of the interconnectors used in the preparation of composites of various purposes and purposes, the known oligomers (phenol-formaldehyde, resorcin-formaldehyde, amine-aldehyde and epoxide produced on an industrial scale) are used by copolycondensation in the composition of nitrogen, chlorine, bromine, sulfur, etc. it is functionalized with organic compounds (30 names). These compounds (modifiers) were synthesized in laboratory conditions, on industrial and semi-industrial scales. The aim of the research work is to ensure that composites prepared on their basis meet both economic and environmental requirements by maximally reducing the amount of free monomers, increasing functionality, eliminating fragility, improving basic physical-mechanical and operational indicators. The compositions, probable structures, kinetic regularities and optimal parameters of copolycondensation reactions of new composition cooligomers have been determined. For the first time in the composition of cooligomers modified with organic compounds of various functional groups Amine, amide, hydroxyl, methylol, epoxide, etc. the presence of such functional groups has led to the use of them as coordinators. Thus, as a coordinator in the preparation of coatings resistant to various aggressive environments, as an inhibitor in the corrosion protection of equipment and devices operated in various environments, as a vulcanizing agent in the preparation of adhesives used in gluing materials of various nature, as a substitute for KU-1 modifier in the rubber industry and in the vulcanization of many elastomer-based- it was used in the preparation of oligomer-based rubber mixtures, in obtaining ion exchangers, in the preparation of friction-resistant composites, in the preparation of solutions to prevent asphalt-resin-paraffin deposits formed during the operation of high-paraffin oil wells, and positive results were obtained.

Currently, research work is underway to restore, at least partially, the main operational indicators of decommissioned thermoplasts by using cooligomers as modifiers during recycling.

Keywords: cooligomer, modifier, binder, adhesive, inhibitor.

Introduction

The application of functionalized cooligomers of a new composition in industry and various sectors of the national economy, used in the manufacture of target composites of a new composition with complex indicators (destructive medium, heat resistance and frost resistance, high adhesive ability, dielectric properties and, most importantly, environmental friendliness), is characterized by its relevance.

Functionalized oligomers contain nitrogen, chlorine, bromine, sulfur, etc. Phenol-formaldehyde, epoxide-diane, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde oligomers were

obtained by copolycondensation with organic compounds.

The target composites were obtained using environmentally friendly functionalized cooligomers with high physical, mechanical and technological parameters synthesized in the research work as binders [1-5].

In the manufacture of coatings and inhibitors for corrosion protection of equipment and installations operated in aggressive environments of target composites, adhesives for gluing materials of various natures, replacing ingredients for various purposes in the rubber industry, obtaining ionizers, manufacturing friction-resistant materials, asphalt resin - in the preparation of solutions of cooligomers to prevent paraffin deposition, synthesized cooligomers were used as modifiers in the modification of failed polyolefins, and positive results were obtained [6-10].

At the first stage of research, oligomers produced on an industrial scale with 30 names of modifiers synthesized in industrial, semi-industrial and laboratory conditions, but with certain disadvantages, were functionalized, and new composition co-oligomers were obtained, economically and environmentally beneficial.

At the second stage of the study, functionalized cooligomers were used and tested to create composites for various purposes.

Based on the results of the research, the composition and probable structures of functionalized co-oligomers were determined for the first time. Functionalized phenol-formaldehyde, epoxide - diene, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde cooligomers contain amine, amide, hydroxyl, methylene, epoxide, etc. The process of obtaining compounds containing functional groups of experimental significance is a process of chemical modification, which is confirmed by methods of both analytical and spectral analysis [11-14].

The influence of the number of functional groups in modifiers of various natures included in the macromolecule by the copolycondensation method on the main indicators of the obtained cooligomer of a new composition, including its environmental friendliness and high technological performance, has been studied.

From the results of the thermal curing process of synthesized cooligomers of a new composition, it became clear that when comparing the degree of curing of unmodified oligomers with the degree of curing of their modified cooligomers under the same conditions, it turned out that the cooligomers have a high degree of curing and basic physical and mechanical properties. The reason for this is an increase in the density of the torsion structure due to functional groups.

The regularities of the process of thermo-oxidative degradation of functionalized cooligomers have been studied. It has been established that the process of thermo-oxidative destruction of cooligomers is a complex process and has a stepwise character. Depending on the composition and structure of the modifiers used, the thermal degradation process takes place in three stages [15-17].

The probabilistic kinetics of the modification process and the optimal variant of the thermal curing process are also determined.

Cooligomers were mainly used as binders in the creation of composites used for various purposes. The main physical, mechanical and operational parameters of the new composites being developed were also studied [19-20].

Preparation of Your Paper

During the functionalization of the oligomers phenol-formaldehyde, epoxide-diene, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde, the copolycondensation process was carried out in

a slightly alkaline medium, while maintaining in each oligomer, respectively, constant mole ratios of the initial components taken in the range of 0.1 - 1.0 mol, depending on the nature and structure of the modifier.

The copolycondensation reaction was carried out with an interval of 75 - 95 °C and 1.0-3.0 h, depending on the type of oligomers. As a result, the yield of the cooligomer was in the range of 70 - 75%, depending on the type of oligomer.

The molecular weight of the cooligomers functionalized by chemical modification was determined by cryoscopic and finite groups, and the molecular weight distribution was determined by the principle of separation or sieving by gel-penetrating chromatography.

The density of cooligomers in the solid state was determined by a pycnometer, the softening temperature by a Ubbelohde thermometer, and the melting point by a capillary. After the functionalization of each oligomer, the number of free monomers was determined in accordance with the relevant instructions.

The analysis of the process of thermal destruction of solidified cooligomers was studied on the "Perkin Elmer" STA - 6000 device, and the analysis of the IR spectrum is performed on the SPECORD M80 device and the device Thermo SCIENTIFIC of the American company NYCOLET IS 10.

In the cooligomers, elemental analysis carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) were determined by the standard test method ASTM D 5373 -02, and sulfur (S) was determined by the standard test method ASTM D 4239 - 05.

Heat resistance was studied in the Vika device (GOST 15065-89), hardness -in the Brinell device (GOST 4670-91), electrical strength-in accordance with GOST 6433-71, viscosity-in accordance with GOST 15140-73.

The viscosity of a 50% solution of coatings and adhesives based on cooligomers in acetone was determined according to GOST 901-78 at 20 °C in the VZ- 4 device.

In the research work, for the purpose of comparison, unmodified oligomers were studied in parallel according to the basic physico-chemical, physico-mechanical and operational parameters.

From the analysis of the main indicators of phenol-formaldehyde, epoxy-diane, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde cooligomers functionalized by organic compounds of various nature and different structures, it is known that they contribute to reducing the number of free monomers, eliminating breakage, increasing thermal and frost resistance, adhesion ability, degree of curing, etc. The following factors contribute to the increase in indicators (the nature of the modifier, its structure, quantity, conditions of the process, etc.) affects.

A large number of studies have been carried out, taking in the range of 0.1 - 1.0 mole amounts of the modifier in constant mole ratios of the initial components of known oligomers, for example, phenol and formaldehyde, epichlorohydrin and diphenylolpropane, urea and formaldehyde and resorcinol and formaldehyde, and the optimal amount of each modifier in the corresponding oligomer was determined. The modification process was carried out in an alkaline environment. The temperature of the copolycondensation process in the modification of each oligomer, the optimal variant of the duration of the process, has been studied.

The target product is obtained when the amount of monomers used is taken in the range of 0.15 - 0.30 mol.

In general, the optimal experimental parameters are specified using the multifactorial experimental method.

The optimal parameters of the degree of thermal curing of functionalized cooligomers were

also determined by mathematical modeling.

The process of thermal destruction of cooligomers begins in the range of 150 - 200 °C and lasts up to 300 - 500 °C depending on the type of initial oligomer.

From the analysis of IR spectra of functionalized oligomers, it became known that functional groups in modifiers (amine, amide, hydroxyl, epoxide, etc.) due to chemical modification.

References

1. Ризаев Р.Г., Наибова Т.М., Рагимов А.В., Билалов Я.М. Исследование модификации фенолоформальдегидных олигомеров бензогуанамином. Доклады АН Азерб. ССР, Том XLIII, №6, 1987 г., с. 52-56
2. Наибова Т.М. Фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуанамином, бензиламином и бензамидом. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, 1987 г., 17 с.
3. Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М., Мусаева А.Ю., Амиров Ф.А. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров непредельными эпоксидными соединениями алифатического ряда. Ж. «Пластические массы», Москва, 2001 г., №1, с.23-25
4. Наибова Т.М., Караев С.Ф., Билалов Я.М., Талыбов Г.М. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров пропаргилловыми эфирами. Ж. Пластические массы, Москва, №11, 2004, с. 34-35
5. Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М., Абдуллаева И.Г., Гаибова Н.М. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров непредельными хлор (бром) содержащими эпоксидными соединениями. Ж. «Пластические массы», Москва, №12, 2005, с.25-26
6. Наибова Т.М., Назаров Е.Н., Алиева З.Н., Газиева Г.Р. Экологические проблемы при получении композиций на основе модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров. Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов, 2009, №10, с.97-99
7. Наибова Т.М., Билалов Я.М., Шварц А.Г., Агакишиева М.А. Резины, содержащие модифицированные ФФО. Журнал «Каучук и резина», №5, 1992 г., г. Москва, с.28-29
8. Наибова Т.М., Сейфиев Ф.Г., Ахмедов И.З., Тагиева С.Э. Возможность регулирования процесса коррозии на основе проведения лабораторных и промышленных исследований. Ж. «Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, Москва, 2009, №10, с. 4-7
9. Наибова Т.М., Агаев И.Ф. Азотсодержащие олигомеры как ингибиторы коррозии стального нефтепромышленного оборудования. Ж. «Молодежный научный вестник» РФ, 2018, с.144-148
10. Наибова Т.М., Караев С.Ф., Билалов Я.М., Талыбов Г.М., Нуриева У.Г. Полимерные защитные покрытия на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных пропаргилловыми бромэфирами. Ж. «Физико-химия поверхности и защита материалов», 2010, Том 46, №4, с.393-397
11. Naibova T.M. Design of production technology of modified phenol-formaldehyde oligomers and compositions on their base. "Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri" jurnalı, Bakı, 2012, №4, s.84-93
12. Наибова Т.М., Аббасова К.Г. Сульфирование азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров. Ж. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Москва, 2011, №8, с. 23-25
13. Naibova T.M., Məmmədov K.F., İbrahimov A.C. Asfalt-qatran-parafin çöküntülərinin

- garanmasının qarşısının alınması üsulu. AR Patenti İ 99/001500, 2007
14. Наибова Т.М., Гаибова Н.М., Мамедова А.А. Клеевые композиции на основе фенолоформальдегидных олигомеров модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда. Ж. «Энциклопедия инженера-химика», Москва, 2014, №8, с.28-31
 15. Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Юсубов Ф.Ф. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров N-метиланилином. Ж. «Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук», Москва, 2016, №2, с.53-57
 16. Naibova T.M., Amirov F.A., Mammadova A.A. Adhesive composition on the base of modified benzoquanamine-formaldehyde oligomer. 3rd International Turkish World Conference on chemical sciences and technologies. Baku, 2017, 10-13 september, p.279
 17. Наибова Т.М., Шатирова М.И. Синтез глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров диацетиленового ряда и использование их в качестве модификатора фенолоформальдегидных олигомеров. Ж. «Изв. Вузов. Химия и хим. технология», т.62, вып.1, 2019, с.61-69
 18. Naibova T.M., Ahmet Tutar, Amirov F.A., Hasanov G.S., Mammadova A.A. Regression model of composites based on epoxy-diane functionalized oligomer. 11th International conference on intelligent systems for industrial automation, WCIS-2020, Tashkent, Uzbekistan, November 26-28, 2020, p. 604-613
 19. Naibova T.M., Shirinov T.T. Modified high-density polyethylene based composite. Journal of science. Lyon, France, 2022, p. 9-13
 20. Naibova T.M., Gayibova F.E., Shirinov T.T. Obtaining of composites based on elastomers, oligomers and bitumen filled with organic and inorganic fillers. Annali d'Italia, Florence, Italy, 2022, p.33-38

ОЛИГОМЕРЫ НОВОГО СОСТАВА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Т.М. Наибова

¹Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку
n.tamilla51@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

Резюме. С целью улучшения физико-химических, физико-механических и эксплуатационных характеристик связующих веществ, применяемых при изготовлении композитов различного назначения методом сополиконденсации известных олигомеров (фенолоформальдегид, резорцин-формальдегид, аминокальдегид и эпоксид), производимых в промышленных масштабах с содержанием в них азота, хлора, брома, серы и другими с органическими соединениями (30 наименований) функционизировали. Эти соединения (модификаторы) синтезируются в лабораторных условиях, в промышленных и полупромышленных масштабах. Целью исследовательской работы является достижение соответствия композитов на их основе как экономическим, так и экологическим требованиям за счет максимального уменьшения количества свободных мономеров, повышения функциональности, устранения хрупкости, улучшения основных физико-

механических и эксплуатационных показателей. Определены составы, вероятные структуры соолигомеров нового состава, кинетические закономерности и оптимальные параметры реакций сополиконденсации. Впервые соолигомеры, модифицированные органическими соединениями с различными функциональными группами, содержащих в наличие амин, амид, гидроксил, метилол, эпоксид и др. функциональных групп привело к их использованию в качестве связующих. Так, в качестве связующего вещества при изготовлении покрытий, устойчивых к различным агрессивным средам, в качестве ингибитора от коррозии оборудования и установок, эксплуатируемых в различных средах, в качестве вулканизирующего агента при изготовлении клеев, используемых при склеивании материалов различной природы, в качестве замены модификатора КУ-1 в резиновой промышленности и при вулканизации многих резиновых смесей на основе эластомеров, при приготовлении резиновых смесей на основе олигомеров, органические соединения с амино- и амидными группами использовались при получении ионизаторов на основе функционализированных соолигомеров, при изготовлении фрикционных композитов, при приготовлении растворов для предотвращения асфальто-смоляно-парафиновых отложений, образующихся при эксплуатации высокопарафиновых нефтяных скважин также получили положительные результаты. В настоящее время продолжают исследовательские работы по частичному восстановлению вышедших из эксплуатации термопластов (полиэтилена, полипропилена и полистирола) с использованием соолигомеров в качестве модификаторов при переработке основных эксплуатационных показателей.

Ключевые слова: соолигомер, модификатор, связующее, клеи, ингибитор

MÜXTƏLİF MƏQSƏDLİ KOMPOZİTLƏRİN HAZIRLANMASINDA İSTİFADƏ OLUNAN YENİ TƏRKİBLİ OLİQOMERLƏR

T.M. Naibova

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan
n.tamilla51@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

Xülasə. Müxtəlif məqsədli və təyinatlı kompozitlərin hazırlanmasında istifadə olunan əlaqələndiricilərin fiziki-kimyəvi, fiziki-mexaniki və istismar göstəricilərinin yaxşılaşdırılması məqsədi ilə məlum oliqomerləri (sənaye miqyasında istehsal olunan fenol-formaldehid, rezorsin-formaldehid, amin-aldehid və epoksid) sopolikondensləşmə üsulu ilə tərkibində azot, xlor, brom, kükürd və s. olan üzvi birləşmələrlə (30 adda) funksionallaşdırılmışdır. Bu birləşmələr (modifikatorlar) laboratoriya şəraitində, sənaye və yarımşənaye miqyasında sintez olunmuşdur. Tədqiqat işlərində məqsəd oliqomerlərdə olan çatışmayan cəhətləri - sərbəst monomerlərin miqdarını maksimum azaltmaq, funksionallığı artırmaq, kövrəkliyi aradan qaldırmaq, əsas fiziki-mexaniki və istismar göstəriciləri yaxşılaşdırmaqla onlar əsasında hazırlanan kompozitlərin həm iqtisadi, həm də ekoloji tələblərə cavab verməsinə nail olmaqdır. Yeni tərkibli sooliqomerlərin

tərkibləri, ehtimal olunan quruluşları sopolikondensləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları və optimal parametrləri müəyyən olunmuşdur. İlk dəfə müxtəlif funksional qruplu üzvi birləşmələrlə modifikasiya olunmuş sooliqomerlərin tərkibində amin, amid, hidroksil, metilol, epoksid və s. kimi funksional qrupların olması onlardan əlaqələndirici kimi istifadə etməyə səbəb olmuşdur. Belə ki, müxtəlif aqressiv mühitlərə davamlı örtüklərin hazırlanmasında əlaqələndirici kimi, müxtəlif mühitlərdə istismar olunan avadanlıq və qurğuların korroziyadan qorunmasında inhibitor kimi, müxtəlif təbiətli materialların yapışdırılmasında istifadə olunan yapışqanların hazırlanmasında, rezin sənayesində KU-1 modifikatorunun əvəz olunmasında və bir çox elastomer əsaslı rezin qarışıqlarının vulkanizasiyasında vulkanizasiya agenti kimi, elastomer-oliqomer əsaslı rezin qarışıqlarının hazırlanmasında, amin və amid qruplu üzvi birləşmələr funksionallaşdırılmış sooliqomerlər əsasında iondəyişdiricilərin alınmasında, sürtünməyədavamlı kompozitlərin hazırlanmasında, yüksək parafinli neft quyularının istismarı zamanı əmələ gələn asfalt-qatran-parafin çöküntülərinin qarşısını almaq üçün məhlulların hazırlanmasında istifadə olunmuş və müsbət nəticələr alınmışdır. Hal-hazırda istismardan çıxmış termoplastların (polietilenin, polipropilenin və polistirolun) əsas istismar göstəricilərinin təkrar emalı zamanı sooliqomerlərdən modifikator kimi istifadə etməklə, qismən də olsa bərpa olunması istiqamətində tədqiqat işləri davam etdirilir.

Açar sözlər: sooliqomer, modifikator, əlaqələndirici, yapışqan, inhibitor