

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

Əlyazması hüququnda

ƏLİREZA YƏDOLLAH OĞLU VƏLİPOUR

**AROMATİK AMİNLƏRİN OLİQOMERLƏRİNİN SİN-
TEZİ VƏ ONLARIN STABİL ELEKTRİK XASSƏLİ
NANOKOMPOZİSİYALARININ ALINMASI**

İxtisas: 2304.01–Makromolekullar kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı–2013

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Polimer Materialları İnstitutunda yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbərlər:

kimya elmləri doktoru,
professor **B.Ə.Məmmədov**

polimer materialları doktoru
P.Nəcəfi Məghəddəm

Rəsmi opponətlər:

kimya elmləri doktoru
N.A.Zeynalov

Kimya elmləri doktoru
Q.A.Ramazanov

Aparıcı təşkilat:

Bakı Dövlət Universiteti
("Yüksəkmolekullu birləşmələr
kimyası" kafedrası)

Dissertasiya işinin müdafiəsi "29_"_11_2013-cü il saat _-da Azərbaycan MEA akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun nəzdində yaradılmış D01.021 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 İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "_____"_____2013-cü il tarixdə göndərilmişdir.

**D 01.021 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.n., b.e.i.**

Əliyeva S.A.

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Sənaye miqyasında istehsal olunan polimerlərin xassələrini yaxşılaşdırmaq və onlarda lazımı xassələr kompleksini yaratmaq məqsədi ilə polifunksional reaksiyayaqabil polimerlər və oliqomerlərdən əlavə kimi istifadə olunması böyük maraq doğurur. Belə oliqomerlər sırasına polifunksional aromatik polikonyuqə olunmuş əlaqələr sisteminə malik oliqo- və polimerlər də aiddir. Bu tip polifunksional polimer və oliqomerlər yarımkeçirici, paramaqnit və katalitik xassələrlə yanaşı həllolma və ərimə qabiliyyətinə malik olduqları üçün polimer yarımkeçirici və antistatik materiallar, həmçinin elektrik keçirən örtüklər hazırlanmasında perspektiv tətbiq imkanlarına malikdir.

Son zamanlar sinxron yarımkeçirici xassəsi ilə həllolma və ərimə qabiliyyətlərinə malik polimer nanokompozit materialların alınması ilə bağlı geniş tədqiqatlar aparılmışdır. Bu cür polimer nanokompozitlər əsasında yaxşı fiziki–mexaniki göstəricilər toplusuna malik dəyişdiricilər, sensorlar, ağıllı materiallar və digər qurğular alınmasında istifadə edilir. Elektrikkeçiricilik və asanlıqla həllolma–ərimə qabiliyyətinin arasında qarşılıqlı əlaqəni optimallaşdırmaq vacib məsələdir.

Son zamanlar termoplastların, elastomerlərin, termoelastoplastların və liflərin elektrik keçirici və eyni zamanda ərimə və həllolma qabiliyyətli əlavələr ilə, o cümlədən, oliqomer və polimerlərlə kompozisiyalarının alınması və xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində də intensiv tədqiqatlar aparılır. Belə materialların elektrik keçiriciliyini və ilə eyni zamanda ərimə və həllolma qabiliyyətlərini geniş intervalda dəyişmək və tənzim etmək mümkündür.

İş həm AMEA–nın Polimer Materialları İnstitutunda, həm də İranda Texnika və Proffesional universitetinin Şahid Beheşti fakültəsində olan mərkəzdə elmi–tədqiqat planı ilə əlaqədar yerinə yetirilmişdir (DQ №-si 0195A00412).

İşin məqsədi. Aromatik aminlərin (anilin və N–metilamino-fenol) oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğun-

luqlarını, məhsullarının tərkibini, quruluşunu və xassələrini sistemli şəkildə tədqiq etmək, onların qalıqlarından təşkil olunmuş reaksiyayaqabil polifunksional oliqomerlərin səmərəli sintez üsullarını işləyib hazırlamaq və praktiki istifadə imkanlarını müəyyən etmək olmuşdur.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

–metil–4–aminofenolun NaOCl , $\text{O}_2 + \text{NaOH}$ və H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları, alınmış oliqomer məhsulların çıxımları, tərkibləri, quruluşları, molekul–kütlə göstəriciləri və bu parametrlərin reaksiyaların aparılma şəraitindən asılılıqları müəyyən edilmişdir;

–sintez olunmuş oliqo–N–metil–4–aminofenolun $\text{O}_2 + \text{NaOH}$ iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq olunmuş, kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri tapılmışdır;

–oliqo–N–metil–4–aminofenolun termoplastlarla kompozisiyaları hazırlanmış və xassələri tədqiq olunmuşdur;

–oliqofenilaminlərin matris polimerləri ilə stabil elektrik keçiriciliyinə malik kompozisiyaları işlənib hazırlanmışdır. PSMA–SU yeni matris kimi hazırlanmış, bu yeni matrisin iştirakında anilin oksidləşmə polikondensləşməsi həyata keçirilmiş və alınan materialların elektrik keçiriciliyi müəyyən edilmişdir.

İşin elmi yeniliyi. N–metil–4–aminofenolun NaOCl ; $\text{O}_2 + \text{NaOH}$; H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyaları həyata keçirilmiş, həllə və əriyə bilən qoşulmuş əlaqələr sistemli yeni reaksiyayaqabil polifunksional oliqomerlər sintez edilmişdir.

N–metil–4–aminofenolun göstərilən oksidləşdirici sistemlərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri tapılmışdır. Göstərilmişdir ki, bu reaksiyalar induksiya müddəti ilə gedir, oksidləşdiricinin və monomerin qatılığından birinci tərtiblə asılıdır və aralıq metilfenoksiradikal-
larının əmələ gəlməsi bu proseslərin həlledici mərhələsidir.

Oliqo–N–metilaminofenolun O_2+NaOH iştirakı ilə müxtəlif həlledicilərdə oksidləşməsinin kinetik və aktivləşmə parametrləri müəyyən edilmiş və stabil makrometilaminofenoksil radikalları sintez olunmuşdur.

PSMA–SU yeni matris kimi hazırlanmış, anilin monomerinin bu yeni matrisin iştirakında oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyası həyata keçirilmiş və yüksək elektrikkeçirmə və eyni zamanda ərimə və həllolma qabiliyyətinə malik kompozisiyalar alınmışdır.

Habelə PANİ hidroksibenzaldehydi ilə, PANİ polistirol–alt–malein anhidridi (PSMA), nano PANİ kolloidal–izo–propilamin, Nano PANİ kolloidal polietilenqlikol (PEQ), PANİ–PSMA–PS, PANİ–PSMA və izopropilamin, PSMA–izopropilamin nanokompozisiyasıyları alınmış və onların yüksək və stabil elektrik keçiriciliyinə eyni zamanda ərimə və həllolma qabiliyyətlərinə malik olduğu müəyyən edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Alınmış nəticələr əsasında N–metil–4–aminofenolun elementar məqalarında hidrosil və aromatik amin qrupları saxlayan qoşulmuş əlaqələr sistemli oliqomerlərinin səmərəli sintez üsulları işlənilib hazırlanmışdır. Sintez olunmuş birləşmələr sənayedə istehsal olunan termoplastlara, elastomerlərə və qatranlara antistatik və antioksidant xassələri aşılaraq əlavələr kimi, yarımkeçirici və çoxlaylı dielektrik materialların hazırlanmasında əlaqələndirici kimi istifadə oluna bilər. Elektrik keçirici polimerlər sahəsində orijinal mətnlərdə əsas anlayışlar dağınıq vəziyyətə də yayılıblar və bu baxımdan dissertasiyanın tərtibatında çalışılıb ki, bu dağınıq məlumatlar yeni tədqiqatların nəticələri ilə birlikdə sistemləşdirilsin və həm gələcək tədqiqatların planlaşdırılmasında, həm də tədris prosesində istifadə edilə bilsin.

Nəşr olunmuş əsərlər və işin aprobeasiyası. Dissertasiya işinin materiallarına aid 16 elmi əsər (11 məqalə və 5 məruzə tezi-si) nəşr olunmuşdur. Əldə olunmuş nəticələrin bəzi məqamları Kimya və Ekologiyaın aktual problemləri Respublika elmi konfransında (Bakı, 2009), Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri Respublika elmi konfransında (Sumqayıt, 2009),

Third International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Tbilisi, 2013), Akademik A.A.Əfəndiyevin 75-illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” Respublika Elmi Konfransında (Sumqayıt, 2013) və Akademik M.F.Nagiyevin 105 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransında (Bakı, 2013) məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur.

Dissertasiya işinin quruluşu. Dissertasiya işi 156 kompüter səhifəsindən ibarətdir. Buraya giriş, 5 fəsil, nəticələr, 167 adda istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı, 41 şəkil və 34 cədvəl daxildir.

Giriş hissədə tədqiqat işinin aktuallığı, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və s. göstərilmişdir. **Birinci fəsildə** aromatik aminlərin və fenolların oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının məhsullarının quruluş, xassə və tətbiq sahələrinə aid ədəbiyyat məlumatlarının təhlili verilmişdir. **İkinci fəsildə** istifadə olunan ilkin maddələr, cihazlar və avadanlıqlar, oksidləşdiricilərin və həlledicilərin fiziki–kimyəvi göstəriciləri və aparılmış təcrübi işlərin metodikası şərh edilmişdir. **Üçüncü fəsildə** N–metil–4–aminofenolun NaOCl , H_2O_2 və $\text{O}_2 + \text{NaOH}$ iştirak ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqindən əldə olunmuş nəticələr müzakirə olunmuşdur. Həmçinin, bu fəsildə oliqo–N–metil–4–aminofenolun $\text{O}_2 + \text{NaOH}$ iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqindən və oliqo–N–metil–4–aminofenolun epixlorhidrin və epoksidian qatranları ilə reaksiyalarının öyrənilməsindən əldə olunmuş nəticələr verilmişdir. Bundan başqa, oliqo–N–metil–4–aminofenolun matris polimerləri ilə stabil elektrik keçiriciliyinə malik kompozisiyalarının yaradılmasından əldə edilən nəticələr şərh edilmişdir. Dissertasiyanın **dördüncü fəslində** oliqofenilaminlərin matris polimerləri ilə stabil elektrik keçiriciliyinə malik nanokompozisiyalarının hazırlanma şəraitinin geniş tədqiqindən əldə edilmiş nəticələr şərh edilmişdir. Nəhayət, **beşinci fəsildə** yeni matris {poli(stirol–alt–malein anidridi)-nin sulfanilin turşusu törəməsi (PSMA–SU)} və

onun xammallarının sintezi sahəsində həyata keçirilən tədqiqatların nəticələri müzakirə olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. N–metil–4–aminofenolun oksidləşmə polikondensləşməsinin qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqi

İlk növbədə N–metil–4–aminofenolun H_2O_2 , NaOCl və O_2+OH^- kimi oksidləşdiricilərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları və məhsulları tədqiq olunmuşdur.

Element və kimyəvi analizlərin nəticələri göstərir ki, müxtəlif oksidləşdiricilərin iştirakı ilə sintez olunmuş OMAF nümunələrinin, həmçinin monomerin tərkibləri praktiki olaraq fərqlənmir. Gelnüfuzetmə xromatoqrafiya üsulu ilə göstərilmişdir ki, OMAF nümunələrinin molekul kütlə göstəriciləri o qədər də yüksək deyil, yəni onlar oliqomer məhsullardır (cədv.1).

Cədvəl 1.

Müxtəlif oksidləşdiricilər iştirakı ilə alınmış OMAF–ın bəzi göstəriciləri

İstifadə edilmiş oksidləşdirici	Oliqomerin maksimal çıxımı	Element tərkibi, %			–OH grup, %	Molekul–kütlə göstəriciləri		
		C	H	N		$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
NaOCl	86.8	66.01	6.63	12.41	14.5	1380	670	2.06
O_2+NaOH	93.2	65.51	6.27	12.11	14.8	1160	660	1.71
H_2O_2	94.5	65.84	6.45	12.85	15.1	1090	650	1.68

Sintez olunmuş OMAF polyar üzvi həlledicilərdə (CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3COCH_3 , DMFA və s.) yaxşı həll olan və yük altında temperaturun təsiri ilə özülü–axıcı hala keçə bilən bərk maddələrdir. OMAF həm aromatik aminlərə, həm də fenollara əsas olan kimyəvi reaksiyalara girə bilər (məsələn, oksidləşmə və oksiran halqası ilə qarşılıqlı təsir).

Müəyyən edilmişdir ki, MAF H_2O_2 -nin suda məhlulu iştirakı ilə $343\div 368$ K temperatur intervalında şəraitdən asılı olaraq 28–88% çıxımla oliqomer məhsullar əmələ gətirir. Temperaturun 343 K–dən 368 K–nə kimi yüksəldilməsi oliqomer məhsulların çıxımının $\sim 46\%$ –dən 88% –ə kimi artması ilə nəticələnir. Reaksiya müddətinin 5 saata kimi və H_2O_2 :MAF mol nisbətinin 1.0–3.0 intervalında artırılması da oliqomer məhsulların çıxımına nəzərə çarpan müsbət təsir göstərir. Prosesin aparılmasının optimal şəraiti: $[\text{MAF}]_0=1.5$ mol/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3.0$ mol/l, $T=363$ K, $\tau=4$ saat götürülə bilər. Optimal şəraitdə oliqomer məhsulların çıxımı 94.2% –ə kimi yüksəlir.

MAF–ın H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə prosesinin kinetik ayrılərindən aydın olur ki, oksidləşmə polikondensləşmə prosesi induksiya müddəti ilə baş verir və temperaturun, monomerin və oksidləşdiricinin qatılıqlarının artırılması induksiya müddətinin azalması, həm də reaksiyanın sürətinin artması ilə müşayiət olunur.

MAF–ın oksidləşmə polikondensləşmə sürətinin qiymətlərinin monomer və oksidləşdiricinin qatılıqlarından loqarifmik asılılıqları bucaq əmsalı təxminən vahidə bərabər olan düz xəttlər şəklindədir, yəni öyrənilən reaksiyanın sürəti həm MAF–ın, həm də H_2O_2 –nin qatılığından birinci tərtiblə asılıdır:

$$-d[\text{MAF}]/dt = k[\text{MAF}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

Bu kinetik tənliyin köməyi ilə müxtəlif temperaturalarda sürət sabitlərinin qiymətləri və Arrenius tənliyinin loqarifmik formasından istifadə edərək qrafik üsulla aktivləşmə enerjisinin qiyməti tapılmışdır (cədv.2).

Müəyyən olunmuşdur ki, MAF–ın qələvi iştirakı ilə metanolda məhlulları $293\text{--}333$ K temperatur intervalında intensiv şəkildə oksigen udur və əvvəlcə qəhvəyi, sonra isə qara rəngə boyanır. Reaksiya məhsullarının gel–nüfuzetmə xromotoqrafiya metodu ilə öyrənilməsi göstərdi ki, bu zaman $\overline{M}_w=740\div 1340$ və $\overline{M}_n=480\div 720$ olan oliqomer məhsullar alınır. Onların molekul kütləsinə görə paylanma ayrıləri bimodal xarakter daşıyır. Temperaturun 343 K–dən 368 K–ə kimi yüksəlməsi ilə oliqomer məhsulların

çıxımı 38.5÷80.8% intervalında artır. Reaksiya müddətinin və oksigenin verilmə sürətinin artırılması da OMAF–ın çıxımına müsbət təsir göstərir, lakin daha əlverişli şərait oksigenin verilmə sürətinin 5.6 l/saat və reaksiya müddətinin 5 saat təşkil etdiyi haldır.

Cədvəl 2.

N–metil–4–aminofenolun H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin kinetik parametrləri

Nö	$[AF]_0,$ $mol \cdot l^{-1}$	$[H_2O_2]_0,$ $mol \cdot l^{-1}$	T, K	$W \cdot 10^4,$ $mol \cdot d\acute{e}q^{-1}$	$k \cdot 10^3,$ $l \cdot mol^{-1} \cdot d\acute{e}q^{-1}$
1	0.2	0.3	368	17.25	28.8
2	0.2	0.3	363	8.25	13.6
3	0.2	0.3	353	3.68	5.54
4	0.2	0.3	343	0.95	1.43
5	0.3	0.3	363	12.5	
6	0.15	0.3	363	6.5	
7	0.1	0.3	363	4.1	
8	0.2	0.2	368	11.8	
9	0.2	0.15	368	8.4	
10	0.2	0.1	368	6.0	

$$E=110,4 \text{ kC/mol}$$

MAF–ın O_2+NaOH iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin kinetikasının öyrənilməsi göstərdi ki, reaksiya induksiya müddəti ilə baş verir və induksiya müddəti temperaturun və monomerin qatılığının yüksəlməsi ilə azalır. Müəyyən olunmuşdur ki, MAF–ın oksidləşmə polikondensləşməsi $W = K_1[MAF][NaOH][O_2]$ kinetik tənliyinə tabe olur. Oksigenin sabit təzyiqində və qələvinin izafi miqdarında proses psevdo birinci tərtib kinetik tənlikə ifadə edilə bilər: $W = K[MAF]$. Sonuncu kinetik tənlikdən istifadə etməklə MAF–ın oksidləşmə polikondensləşmə prosesinin müxtəlif həlledicilərdə sürət sabitlərinin və aktivləşmə enerjisinin qiymətləri hesablanmışdır (cədv.3). Cədvəldən görünür ki, həlledicinin elektrondonorluğu artdıqca, yəni dielektrik nüfuzluluğun qiyməti azaldıqca MAF–ın O_2+NaOH mühitində oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasının sürət sabitlərinin qiymətlərində artma,

aktivləşmə enejişinin qiymətlərində azalma tendensiyası nəzərə çarpır.

Cədvəl 3.

MAF–ın O_2+NaOH iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin aparılma şəraiti və bəzi kinetik parametrlərin qiymətləri. $[MAF]_0=0.083 \text{ mol}\cdot l^{-1}$, $[NaOH]_0=0.18 \text{ mol}\cdot l^{-1}$

Həlləddici	T, K	$w_o \times 10^4$ mol/l·dəq	$k \times 10^3$ dəq ⁻¹	E kC/mol
Etanol	323	42.6	78.1	67.2
Etanol	313	19.8	36.6	
Etanol	303	7.8	14.4	
Metanol	323	32.8	62.1	70.1
Metanol	313	14.8	27.5	
Metanol	303	5.8	10.7	
Su	323	20.1	37.1	77.4
Su	313	9.21	17.0	
Su	303	3.55	6.55	

MAF–ın O_2+NaOH iştirakı ilə müxtəlif həlləddici mühitlərində oksidləşmə polikondensləşmə proseslərində induksiya müddətinin müşahidə edilməsinin səbəbini, həmçinin bu prosesin monomerin nisbətən yüksək çevrilmə dərinliyində xarakterni müəyyənləşdirmək üçün biz H_2O_2 iştirakı ilə MAF–ın oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasının köməyiylə sintez edilmiş oliqomerin (OMAF) molekulyar oksigenlə qələvi mühiddə (həlləddici–metanol) oksidləşmə reaksiyasını tədqiq etmişik. Bu reaksiya 303÷323 K temperatur intervalında induksiya müddəti olmadan kifayət qədər yüksək sürətlə reallaşır. Onun sürəti temperaturun və reagentlərin qatılığının yüksəlməsi ilə artır. OMAF–ın oksidləşmə prosesi oksigenin sabit təzyiqində (98 kPa) oliqomerin və qələvinn qatılıqlarından birinci tərtiblə asılıdır və qələvinin izafi sabit qatılığında: $W=K[OMAF]$ kinetik tənliyinə tabe olur. Aydınlaşdırılmışdır ki, prosesin sürət sabitinin qiymətləri MAF–ın analogi şəraitlərdə oksidləşmə reaksiyasının sürət sabitlərinin qiymətlərindən yüksəkdir.

Monomerdən OMAF–ə keçdikdə O_2+NaOH iştirakı ilə oksidləşmə prosesinin, aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində azalma

tendensiyası da qeydə alınır. Bu sübut edir ki, monomerlə müqayisədə OMAF–ın oksidləşmə reaksiyasında reaksiyayagirmə qabiliyyəti daha yüksək olur. Beləliklə, reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının və alınan məhsulların tədqiqindən alınan nəticələrə əsaslanaraq və elmi ədəbiyyatda olan məlumatları nəzərə almaqla MAF–ın O_2+NaOH və H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşməsi zamanı oliqomerləşməsi proseslərinin mexanizmləri təklif edilmişdir.

OMAF–ın molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşmə reaksiyası EPR metodundan istifadə olunmaqla da tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qələvinin və oliqomerin qatılıqlarının, həmçinin temperaturun yüksəlməsi sistemdə radikal mərkəzlərin toplanması prosesini intensivləşdirir. Radikal mərkəzlərin toplanma sürəti N–metilaminofenol manqalarının anionlarının qatılığından birinci tərtiblə asılıdır. Prosesinin kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri 4 sayılı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 4.

MAF–ın oksidləşməsi zamanı radikal mərkəzlərin toplanmasının kinetikası

№	$[OMAF]_0$, mol/l	$[NaOH]_0$, mol/l	T, K	$W_{max} \cdot 10^7$, $mol \cdot l^{-1} \cdot d\acute{e}q^{-1}$	$k \cdot 10^6$, $d\acute{e}q^{-1}$
1	0.09	0.18	303	11.6	12.9
2	0.09	0.18	298	7.1	7.9
3	0.09	0.18	293	4.3	4.8
4	0.18	0.36	298	14.0	
5	0.12	0.24	298	9.2	
6	0.045	0.09	298	3.6	
7	0.025	0.05	298	1.7	
8	0.06	0.18	298	4.8	

$$E=67.4 \text{ kC/mol}$$

Beləliklə, aparılmış kinetik tədqiqatların nəticələri sübut edir ki, MAF–ın molekulyar oksigenlə qələvi mühitdə oksidləşməsi zamanı ilk anlarda sürətli turşu–əsas tarazlığı yaranır, sonra isə MAF molekullarının anionları molekulyar oksigenlə qarşılıqlı

təsirdə olur və təkelektronlu oksidləşmə nəticəsində fenoksil tipli aralıq radikallar əmələ gəlir. Prosesin sonrakı mərhələlərində bu radikalların mezomer formalarının rekombinasiyası və alınmış di-keton tipli quruluşun protonların miqrasiyası ilə termodinamik baxımdan daha əlverişli aromatik quruluşa izomerləşməsi baş verir. Dimerlərin anoloji qaydada oksidləşməsi, alınan radikal mərkəzlərin mezomer formalarının həm monomerdən alınan radikallarla, həm də bir-biriləri ilə rekombinasiyası və aromatik quruluşa izomerləşməsi trimer və tetramer molekullarının formalaşmasına gətirib çıxarır. Bu ardıcılıqla oksidləşmə prosesinin davam etməsi oliqoamino-N-metilaminofenolların əmələ gəlməsi ilə nəticələnir.

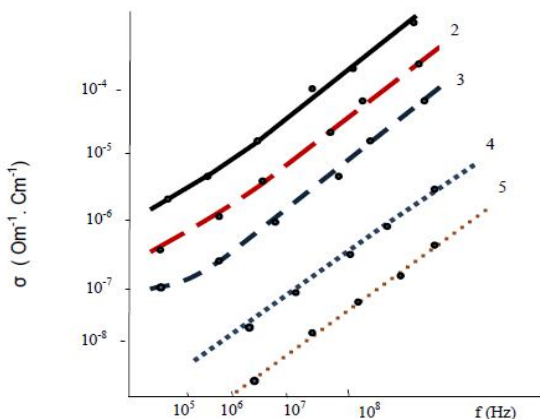
Qeyd etmək lazımdır ki, həlledici kimi istifadə edilən su-metanol-etanol sırasında həm MAF, həm də OMAF-ın O_2+NaOH iştirakı ilə oksidləşmə proseslərində reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin artması bu həlledicilərin alınmış anionları solvatlaşdırma qabiliyyəti ilə bağlıdır. Həlledicilərin yuxarıda göstərilən sırasında həm MAF, həm də OMAF-ın məqəllərindən yaranmış anionların solvatlaşma enerjisi və ya solvat təbəqəsinin möhkəmliyi azalır.

Sintez olunmuş OMAF nümunələri paramaqnit və yarımkəçirici xassələri göstərir. Sintez şəraitindən asılı olaraq OMAF nümunələrinin tərkibində PMM-in qatılığı $(1.7 \div 3.8) \times 10^{17}$ spin/sm³ intervalında dəyişir. Lakin OMAF-ın qələvi mühitdə oksidləşməsi yolu ilə stabil makrofenoksil radikalları (MFR), yəni daha yüksək miqdarda PMM saxlayan OMAF nümunələri sintez etmək mümkün olmuşdur (cədv.5). Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun artması ilə həm OMAF, həm də MFR nümunələrinin elektrik keçiriciliyi eksponensial qanunla artır. Eyni zamanda MFR nümunələrinin elektrik keçiriciliyi oksidləşdirilməmiş OMAF nümunələrinin elektrik keçiriciliyindən $\sim 3 \div 5$ tərtib yüksək olur və müxtəlif qatılıqlı MFR nümunələrinin elektrik keçiriciliyi elektrik sahəsinin dəyişmə tezliyindən mütənəsb şəkildə asılıdır (şəkl.1). Lakin bütün tezlik intervalında MFR nümunələrinin tərkibində PMM-in qatılığının artması elektrik keçiriciliyinin kəskin şəkildə yüksəlməsi ilə müşayiət edilir.

Cədvəl 5.

Müxtəlif miqdarda PMM saxlayan OMAF nümunələrinin sintez şəraitləri

Nö	[OMAF] ₀ , mol/l	[NaOH] ₀ , mol/l	T, K	τ, dəq	[PMM]·10 ⁻¹⁸ , spin/sm ³
1	0.30	0.20	293	45	7.55
2	0.20	0.20	293	45	15.4
3	0.15	0.20	293	45	16.3
4	0.10	0.20	293	45	13.1
5	0.20	0.20	293	30	9.8
6	0.20	0.20	293	60	15.9
7	0.20	0.20	303	45	19.2
8	0.20	0.20	313	45	19.5



Şəkil 1. Müxtəlif miqdarda PMM saxlayan OMAF nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin tezlikdən asılılıqları [PMM], spin/sm³ : 15.4 × 10¹⁸ (1), 9.8 × 10¹⁸ (2), 3.6 × 10¹⁸ (3), 7.6 × 10¹⁷ (4), və 3.2 × 10¹⁷ (5).

Bu hal göstərir ki, oliqo-N-metil-4-aminofenolda və onun makrofenoksil radikallarında PMM-in miqdarı Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış və elektrik yükünün daşınmasını həyata ke-

çirən mərkəzlərin qatılığını müəyyən edir, yəni PMM–in qatılığının artması ilə lokallaşmış mərkəzlərin miqdarı, nəticədə nümunənin elektrik keçiriciliyi yüksəlir. OMAF üzvi əsasların (trietilamin, trietanolamin və s.) iştirakı ilə epoksid birləşmələrin (məs. epixlorhidrin və epoksid qatranları) oksiran halqası ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar.

OMAF nümunələrinin yuxarıda qeyd edilən xassələri və çevrilmə yolları onların sənaye miqyasında istehsal edilən termoplastlara (cədv.6), termoelastoplastlara və elastomerlərə antioksidant, antistatik və elektrikkeçirici əlavə kimi, yeni termiki davamlı poliepoksidlər alınmasında başlanğıc maddə kimi və epoksid qatranlarının bərkidicisi kimi praktiki istifadə imkanlarına malik olduğunu göstərir.

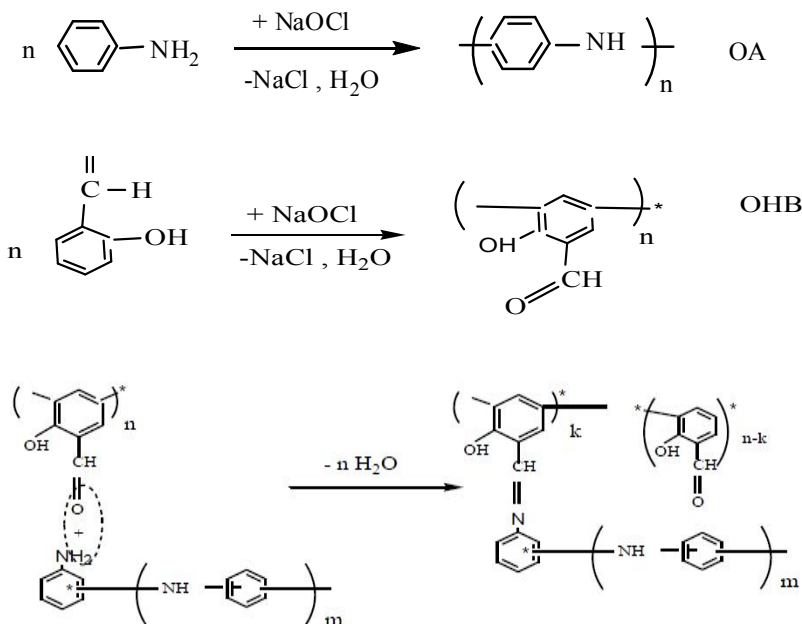
Cədvəl 6.

OMAF və termoplastlar əsasında antistatik kompozisiyalar

İlkin polimer	Termoplast, %	OMAF, %	$p_s \cdot 10^{-9}$, Om
PE	95	5	0.21
PE	90	10	5.9
PE	85	15	75
PP	95	5	0.41
PP	90	10	7.0
PP	85	15	63
PS	95	5	0.18
PS	90	10	5.3
PS	85	15	71

Aromatik aminlər əsasında məxsusi keçiriciliyi yüksək olan polimer materialların alınma usullarının biri də müəyyən polimer matris əsasında calaq və ya blokbirgəpolimerlərin sintez edilməsidir. Bununla əlaqədar olaraq anilinin oliqomerinin (OA) oliqohidroksibenzaldehydlə birgə polikondensləşməsi yolu ilə tərkibində müxtəlif tip reaksiyayaqabil funksional qruplar ($-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CHO}$, $-\text{NH}$) saxlayan qraftsopolimerin–sopolianilin–hidroksibenzaldehydin (SAHB) alınması və xassələri tədqiq edilmişdir. SAHB oliqoanilnlə (OA) oliqohidroksibenzaldehydin (OHB) qarşılıqlı

təsiri reaksiyasının köməyi ilə sintez edilmişdir. OHB 2–hidroksibenzaldehydin natrium hipoxloritin suda məhlulunun iştirakı ilə qələvi mühitdə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasının köməyi ilə sintez edilmişdir:

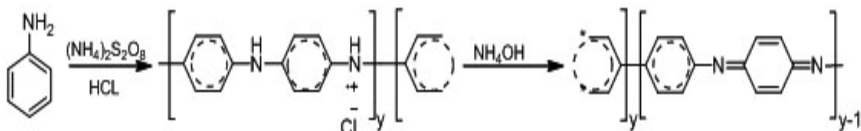


Həm ilkin oliqomerlərin (OA və HAB), həm də onların polikondensləşmə məhsullarının molekul-kütlə və molekul kütləsinə görə paylanma göstəriciləri təyin edilmişdir. Əldə edilən nəticələr göstərir ki, OA çox dar molekul-kütlə paylanmasına ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.05$) malik olur, yəni praktiki olaraq monodispers oligomer-oktamerdir. HAB isə kifayət qədər yüksək molekul-kütlə göstəriciləri ($\overline{M}_w = 2120$ və $\overline{M}_n = 1240$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.7$) ilə xarakterizə edilir. Onun makromolekulları təxminən 10÷17 elementar quruluş fraqmentlərindən təşkil olunur. Bu nəticə OA, OHB və SAHB–ın İQ- və elektron spektrləri ilə də təsdiq edilir.

2. Polianilinin nanoölçülərdə alınmasının və elektrik keçiriciliyinin optimallaşdırılması

Tədqiqatların sonrakı mərhələsi oliqofenilaminlərin matris polimerləri ilə stabil elektrik keçiriciliyinə malik kompozisiyalarının yaradılmasına həsr olunmuşdur.

PANİ nanohissəcik ölçülərində HCl (1M) mühitində, anilinin APS iştirakında oksidləşməsi ilə, ultrasəs dalgaları altında sintez olundu.



PANİ-nin nanoölçülərdə sintez edilməsi və optimal şəraitin tapılması üçün proses müxtəlif şəraitlərdə, məsələn azot qazının təsiri altında, sərbəst halda, ultrasəs dalgalarının təsiri ilə, pH-ın müxtəlif qiymətlərində, monomerin inisiatora görə nisbətini dəyişməklə və hər dəfə elektrik keçiriciliyini dörd nöqtə metodu ilə ölçməklə həyata keçirildi. N₂ qazının iştirakı ilə və 6 saat ultrasəs dalgaları altında alınmış PANİ-nin elektrik keçiriciliyi $\Delta_{av} = 10.774 \text{ S/sm}$ olmuşdur. 6 Saat ərzində N₂ mühitində ultrasəs dalgalarının təsiri altında alınmış PANİ nümunələrinin elektrik keçiriciliyi isə 4 saat ərzində əldə edilmiş nümunələrin uyğun göstəricisindən təxminən iki dəfə kiçik olmuşdur. Bununla əlaqədar olaraq, sonrakı tədqiqatlarda PANİ nümunələrinin sintezi N₂ mühitində 4 saat ərzində ultrasəs dalgalarının təsiri altında həyata keçirilmişdir. PANİ nümunələrinin elektrik keçiriciliyinə istifadə olunan turşunun qatılığının təsiri də müəyyən edilmişdir. Sintez zamanı xlorid turşusunun müxtəlif qatılıqlarından istifadə edilmiş (0.5, 1.0, 1.5 mol/l) və alınan PANİ nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin qiymətləri tapılmışdır. Ən yaxşı nəticə HCl-un 1.5 mol/l qatılığında qeydə alınmışdır. Eyni zamanda APS/monomer nisbətinin optimal qiymətinin müxtəlif tərkibli polimerlər üçün fərqli olduğu göstərilmişdir. Polianilin, polipirrol və poli(3,4-etilendioksitiofen) üçün bu nisbət uyğun olaraq 1.5; 0.5 və 1.0 götürülməsi məqsədə uyğun hesab edilir. Lakin bizim apardığımız eksperimentlərin nəticələrindən aydın

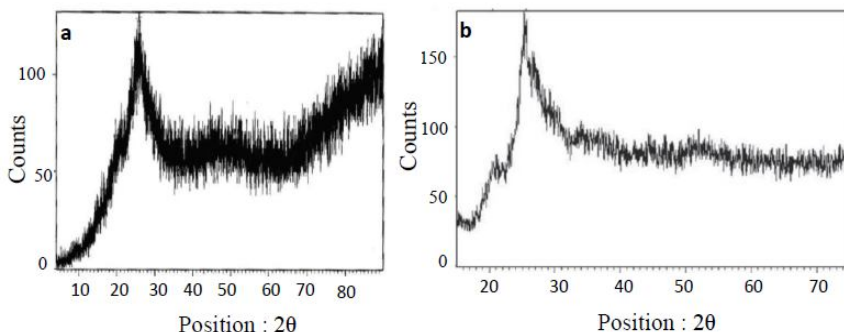
oldu ki, ultrasəs dalğalarının təsiri altında sintez edilən polianilinin nümunələri üçün bu nisbətin optimal qiyməti 1.25 (mol) təşkil edir. Belə şəraitdə alınan PANİ-nin elektrik keçiriciliyi daha yüksək olub 23.5 S/sm-ə bərabər olur.

Nanoölçülərdə PANİ N₂ qazının iştirakı ilə və ultrasəs dalğalarının təsiri altında 2,4 və 6 saat ərzində sintez edildi. Alınmış nümunələrin elektrik keçiriciliyi dörd nöqtə metodu ilə təyin edildi.

“Legirləşmə” effektinin təsiri nəticəsində PANİ-də baş verən quruluş dəyişikliyi isə İQ-, UB-spektroskopiya üsulu və termografik analiz ilə tədqiq edilmişdir.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, kristallik və amorf quruluşlu polimerlərdə elektrik yükünün daşınması bir qədər fərqlənir. Kristallik polimerlərdə dipolların kristallik oblastlarda istiqamətlənmələrinin çətinləşməsi hesabına mənzərə bir qədər mürəkkəb olur. Kristal quruluşların orta diametrlərini ölçmək üçün Scheerrer tənliyindən istifadə olunur.

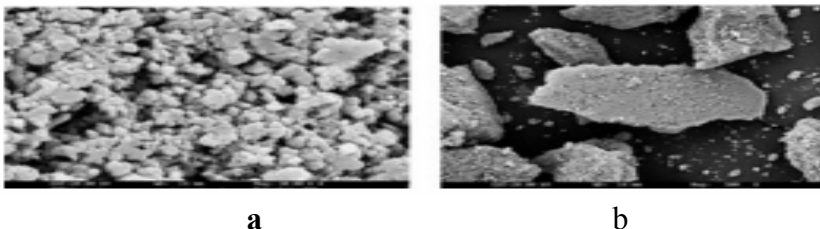
2 sayılı şəkildə sintez olunmuş PANİ-nin XRD diaqramı iki vəziyyətdə göstərilmişdir. Birinci (a) maqnit qarışdırıcı ilə sintez olunmuş PANİ-yə və ikinci isə ultrasəs qarışdırıcı ilə sintez olunmuş PANİ-yə aiddir.



Şək.2. Sintez olunmuş PANİ – nin XRD diaqramları. a) maqnit qarışdırıcı ilə və b) ultrasəs dalğaları ilə

PANİ-nin SEM şəkilləri 3 sayılı şəkildə təqdim olunmuşdur. Əksər materialları öyrənmək üçün istifadə edilən mikroskoplar təxminən 10 anqstromə qədər ölçüdə hissəciklərdən əks oluna bilən

elektron şualarını qeydə ala bilir (0.001 mikron yaxud nano ölçüləri). 3 Saylı şəkildən aydın olur ki PANİ-nin nano-hissəcikləri təxminən 50–100 nanometrə qədər ölçülərə malikdir. Bu məlumat göstərir ki, ultrasəs dalğaların təsiri altında sintez olunmuş PANİ (azot qazının iştirakı ilə), nanoölçülü hissəciklərdən ibarətdir.



Şək. 3. Sintez olunmuş PANİ- nin SEM şəkilləri .
a) 50000 KX–a bərabər və b) 1000 KX–a bərabər olunub.

Sintez olunmuş PANİ müxtəlif legirləşdiricilər ilə işləndikdən sonra elektrik keçiriciliyinin qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, legirləşdirici agentin təbiəti də PANİ-nin elektrik keçiriciliyinin qiymətinə mqəyyənləşir. Belə ki HCl və CSA ilə legirlənmiş PANİ nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin qiyməti uyğun olaraq 23.5 və 16.0 S/sm təşkil edir. Aydın olur ki, PANİ-nin CSA ilə müqayisədə, HCl ilə legirlənməsi onun elektrik keçiriciliyinin artmasına daha güclü təsir edir.

3. Polianilinin nanokompozisiyalarının alınması üçün matris polimerlərin sintezi

Ədəbiyyat məlumatları göstərir ki, stiroil və malein anhidridi əsasında müxtəlif mənqa tərkibli birgəpolimerlər sintez oluna bilər və onların spritlərlə qarşılıqlı təsirindən polifunksional, turşu və efir qrupları saxlayan birgəpolimerlər əldə edilir. Polistiroil–alt–malein anhidridi (PSMA) sopolimerinin sintezi sərbəst radikal polimerləşmə ilə (inisiator Benzoil Peroksid) həyata keçirilmiş və St:MA=1.0:1.0 (mol) götürüldükdə alternativ quruluşlu birgəpolimer alınmışdır. Polistiroilmaleinturşusu sintez edilmiş polistiroilmalein–anhidridi birgəpolimerinin hidrolizi ilə alınmışdır.

Növbələşən (alternativ) ploistirol–maleinanhidridi sopolimerinin həll olma və asan emal olunma qabiliyyətinin yaxşılaşdırması PSMA–nın izopropilamin və ya polietilenqlikolla işləməklə və nano kolloidləşdirilməsi yolları ilə həyata keçirilmişdir.

PSMA–nın PEQ ilə yumşaldılması sopolistirolmaleinanhidridi və PEQ–in (molekul kütləsi–500) reaksiyası ilə həyata keçirilmişdir ki, bu zaman anhidrid tsikllərinin müəyyən miqdarının açılması baş verir.

Suda həll ola bilən polimerlər ki, nano hissəcik ölçüsündə stabil ola bilirlər və buna görə də diqər monomerləri öz səthinə cəzb edib sonrakı oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyasını həyata keçirməyə imkan yaradırlar. Bu zaman alınan yeni polimer hissəcikləri nano ölçülərdə formalaşır.

Bundan başqa, yığışmanın qabağını almaq üçün faza sabitləşdirmə mexanizmi ilə təsir edə bilən stabilizatorlar bilavasitə kompozisiyalar üçün matris kimi istifadə oluna bilər. Nano ölçüsü təxminən 100 nm həddində və sferik forması olan nanohissəciklərdən təşkil olunmuş kompozisiyalar dispersiyada anilinin oksidləşmə polikondensləşməsi ilə turş su mühitində hazırlanmışdır və kompozisiyaların Nazik laylar formasında elektrik xasiyyətləri tədqiq edilmişdir. Proses oksidləşdirici–APS, legirləşdirici–HCl (37% li) və faza stabilləşdiricisi–hidrolizdən alınmış PSMT iştirakı ilə azot qazının və ultrasəs dalğalarının təsiri altında həyata keçirilmişdir.

Kolloidal nanopolianilin–PSMT–nın sintezi. Nano ölçülərdə kolloidal polianilin, anilinin 1M HCl stabilləşdirici, PSMT sopolimeri və APS iştirakında inisiator ilə oksidləşmə polikondensləşməsi yolu ilə ultrasəs dalğalarının təsiri altında sintez olunmuşdur.

Kolloidal nanopolianilin–PSMT(PEQ ilə optimallaşdırılmış)–nın sintezi. Nano ölçülərdə kolloidal polianilin, anilinin oksidləşməsi ilə (stabilləşdiricisi 1M HCl, (PEQ ilə optimallaşdırılmış), PSMT sopolimeri və APS oksidləşdiricisinin iştirakı ilə ultrasəs dalğalarının təsiri altında sintez olunmuşdur.

Nanopolianilin–PSMT–PS kompozisiyalarının alınması. PANİ–PSMT–PS nanokompozisiyasında PSMT-nin rolunu belə qiymətləndirmək olar ki, kompozisiyanın mexaniki sabilliyini optimallaşdırmaqdan başqa PANİ üçün legirləşdirici rolunu oynayır və beləliklə, sopolimer ilə PANİ arasında qarşılıqlı təsir hasil olmaqla, PSMA anilinın oksidləşmə polikondensləşməsində templeyt kimi təsir edir və homogen kompozisiya meydana gəlir.

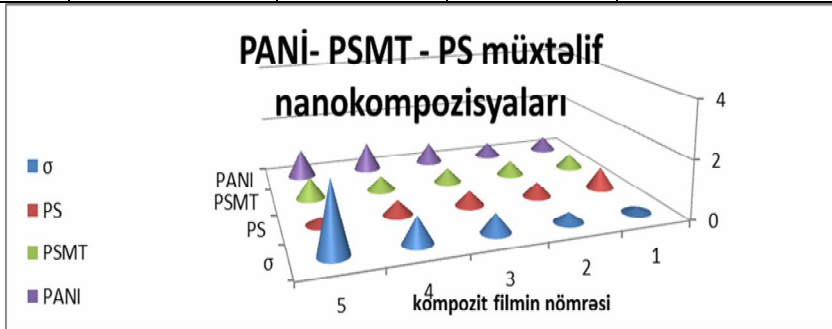
4. PANİ–matris polimeri nanokompozisiyalarının xassələri

Cəd.7–də kompozisiyanı təşkil edən hissələrin qatılıq effekti və nanokompozisiyanın elektrik keçiriciliyi göstərilmişdir. Cəd-vəldə verilən məlumata görə, PANİ–nin və matris polimer qarışığında PSMT sopolimerinin miqdarlarının artırılması ilə, plyonkada nanokompozisiyanın elektrik keçiriciliyi yüksəlir.

Cədval 7.

Müxtəlif tərkibli PANİ-PSMT-PS kompozisiyalarının keçiriciliyi

N	PANİ (qr)	PSMT (qr)	PS(qr)	σ (S/sm)
1	0.5	0.5	0.75	0.17
2	0.5	0.5	0.5	0.34
3	0.75	0.5	0.5	0.66
4	1	0.5	0.5	0.92
5	1	0.75	0.25	2.39



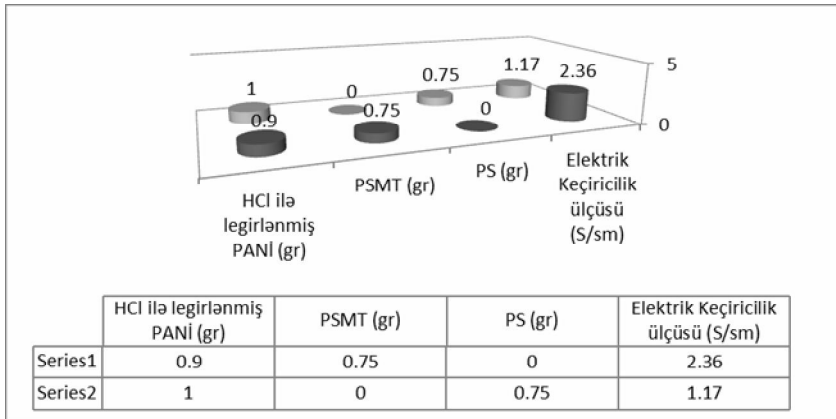
Habelə, PS–nin miqdarının artırılması nəticəsində alınmış plyonkanın həm elektrik keçiriciliyi, həm də yumşaqlığı azalır.

PANİ miqdarının çoxalması ilə plyonkanın elektrik keçiriciliyinin artmasının səbəbi daha aydındır. PANİ keçiriciliyi yaradan

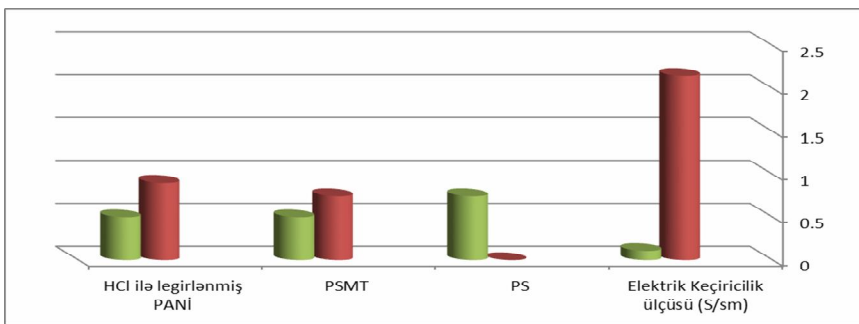
əsas komponentdir. PSMT sopolimerinin miqdarının yüksəlməsi ilə plyonkanın elektrik keçiriciliyinin artmasını isə belə izah etmək olar ki, sopolimer xarici legirləşdirici rolu oynayır, yəni PSMT sopolimeri turşu qrupu saxladığı üçün legirləşdiricisi təsir göstərə bilər. Həmçinin, sintez olunmuş PANİ–PSMT kompozisiyalarının elektrik keçiriciliyinin PANİ–PSMT–PS kompozisiyalarının müvafiq parametri ilə müqayisəsi göstərir ki, PSMT sopolimerinin quruluşunda karboksil qruplarının iştirak etməsi, xarici legirləşdirici kimi PANİ–nin elektrik keçiriciliyini yüksəldir (cədv.8) .

Cədvəl 8.

PANİ-PSMT və PANİ-PS nanokompozisiyalarının keçiriciliyi

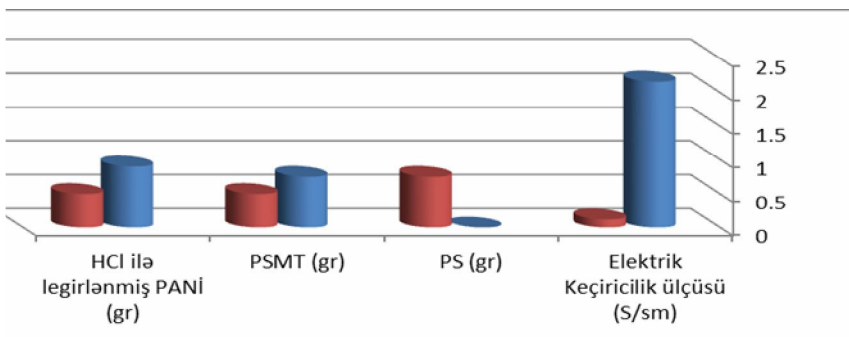


PANİ–PSMT (izopropilaminlə işlənmiş)–PS nanokompozisiyaları. Izopropilamin(İPA) ilə işləmə səbəb olur ki, kompozisiyaların tərkibində PANİ daha homogen şəkildə paylansın. PANİ–PSMT (İPA) və PANİ–PSMT (İPA)–PS kompozisiyalarının müqayisəsi göstərir ki, PS iştirakı elektrik keçiriciliyinin azalmasına səbəb olur (şək.4). Alınmış PANİ –PSMT (PEQ) və



Şəkil 4. PANİ– PSMT (izopropilaminlə yumşaldılmış nano kompozisiyalarında PS–nin iştirakının plyonkanın elektrik keçiriciliyinə təsiri

PANİ–PSMT (PEQ)–PS kompozisiyalarının elektrik keçiriciliyi kifayət qədər yüksəkdir və PS–nin daxil edilməsi onların elektrik keçiriciliyini ~20 dəfə aşağı salır (şəkl.5).

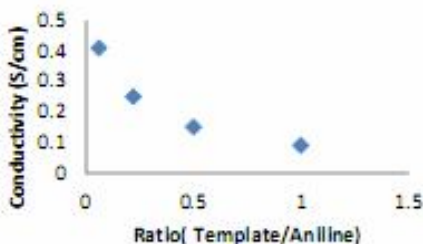


Şəkil 5. PANİ– PSMT(PEQ) nanokompozisiyasının və PANİ– PSMT PEQ)– PS nanokompozisiyasının elektrik keçiriciliyi

Yeni matris–poli(stirol–alt–malein anhidridi)–nin sulfanilin turşusu. Sintez olunmuş PSMA, sulfanilin turşusu ilə reaksiyaya girməklə konyuqə olunmuş əlaqələr saxlayan poli(stirol–alt–malein anhidridi)–sulfanilin turşusunu (PSMA–SU) əmələ gətirir. PSMA–SU həm karboksil, həm də sulfanilin qruplarına (ardıcıl–

lıqla pK_a -ları 4 və 0.7 olur və anilin üçün $pK = 4.63$) malikdir. PSMA-SU ($pH < 4.5$) mühitində mənfi və anilin müsbət yüklü olur. Beləliklə PSMA-SU elektrostatiği templeyt rolunu oynayır və anilin molekullarının daha nizamlanmış şəkildə para vəziyyətində reaksiyaya girməsi əlverişli olur, nəticədə polikonyuqə olunmuş xətti quruluşlu məhsullar əmələ gəlir və PANİ- nin elektrik keçiriciliyi yaxşılaşır.

Ən yüksək elektrik keçiriliyinin qiyməti PANİ/PSMA-SU templeyt polimerində PANİ:PSMA-SU=0.06:1(mol) olan nümunədə $0.41 \text{ S}\cdot\text{sm}^{-1}$ alındı. PSMA-SU nisbəti PANİ-yə görə artdıqca, elektrik keçiriciliyi azalır (şək. 6)



Şəkil 6. Templeyt / anilin mol nisbətinin kompozisiyaların elektrik keçiriciliyinə təsiri

Anilinin templeytin müxtəlif tiplərinin iştirakı ilə polikondensləşməsindən alınan PANİ templeytləri elektrik keçiriciliyi baxımından fərqlənən polimer məhsullar əmələ gətirir (həm elektrik keçirici və həm də qeyri-elektrik keçirici). Aparılmış tədqiqatlar göstərdi ki, templeyt skeletində olan karboksil qrupları və sulfoturşu qrupları anilinin amin qrupu ilə güclü qarşılıqlı təsirdə olur və anilin molekulları əlaqəli vəziyyətdə olmaqla polikondensləşir və alınan PANİ makromolekulları iplər kimi templeyt səthinə dolaşır. Beləliklə, həm amid və həm də solfoanilin qrupu ilə birlikdə anilinium monomerləri oksidləşdirici iştirakında qarşılıqlı təsirdə olmaqla makromolekullar verirlər. Anilinium kationlarının templeyt yaxınlığında yüksək qatılıqları zəncirin uzanmasına əlverişli şərait yaradır və beləliklə, molekul kütləsi yüksək olan məhsul-PANİ

formalaşır ki, onun da elektrik keçiriciliyi nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksəlir.

NƏTİCƏLƏR

1. Polianilin (PANİ) nanoolçülərdə, koloidal polianilin–PSMT, koloidal polianilin–PSMT(izopropilaminlə optimallaşdırılmış) və koloidal polianilin–PSMT(PEQ ilə optimallaşdırılmış) kompozisiyaları ultrasəs dalğalarının təsiri altında azot qazı mühitində sintez olunmuş və onların yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olduqları müəyyən edilmişdir.
2. Anilinin templeyt polikondensləşməsi üçün yeni matris polimerləri–PSMA, PSMT, poli (stiroł–alt–MA) sopolimerləri, onların izopropil amin və polietilenqlıkolla yumşaldılma məhsulları, PSMA sopolimerinin sulfoanilin törəməsi sintez edilmiş, onların tərkibi və quruluşu, həmçinin komponentlərin müxtəlif nisbətlərində bulud nöqtəsinin pH–nın qiymətləri müəyyənləşdirilmişdir.
3. Yeni matris–poli(stiroł–alt–malein anidridi)–inin sulfoanilin turşusu törəməsi sintez olunmuş, anilinin oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyaları PSMA–SU–nın iştirakında templeyt metodu ilə həyata keçirilmiş və alınan PSMA–SU–PANİ nanokompozisiyalarının elektrik keçiriciliyi, ərimə və həllolma xassələri, həmçinin hazırlanan polimerlərin və kompozisiyaların quruluş xarakteristikaları müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, nanokompozisiyalarda PANİ–nin quruluşunun və hissəciklərinin nanoölçülərdə formalaşmasına, həmçinin onun elektrik keçiriciliyinin qiymətlərinə matris polimerlərinin quruluşu və funksional qrupların təbiəti kəskin şəkildə təsir edir.
4. PANİ–PSMT–PS, PANİ–PSMT (izopropilaminlə optimallaşdırılmış)–PS, PANİ–PSMT (PEQ ilə optimallaşdırılmış)–PS nanokompozisiyaları komponentlərin məhlullarının fiziki qarışdırılması yolu ilə hazırlanmış və alınan kompozisiyaların elektrik keçiriciliyi dörd nöqtə metodu ilə müəyyən edilmişdir. Həm templeyt polikondensləşmə, həm də məhlulda qarışdırma metodları ilə alınmış nano PANİ kompozisiyaları yaxın metal keçiriciliyinə, həll olma və asan emal olunma qabiliyyətlərinə malikdir. Nanokompozisiyalarda komponentlərin paylanması və hissəciklərin ölçüləri SEM və XRD metodlarından istifadə etməklə əldə olunmuşdur.
5. 4–N–metilaminofenolun O_2+NaOH , H_2O_2 , $NaOCl$, $H_2O_2+Fe^{2+}$ kimi oksidləşdiricilərin iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiya-

ları həyata keçirilmiş, bu reaksiyaların qanunauyğunluqları və oliqomer məhsulları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu oliqomerlərin makromolekulları bir–biri ilə 2,6–vəziyyətlərdən C—C əlaqəsi ilə birləşmiş 1–hidroksi–4–N–metilaminofenilən manqalarından təşkil olunmuşdur. Alınmış oliqomerlər ərimə və həll olma qabiliyyətinə malik olub elektrondəyişmə və oksiran halqası ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarında yüksək fəallığa malik olurlar.

6. N–metilaminofenolun $O_2 + NaOH$, H_2O_2 , $NaOCl$ iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları, kinetik və aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri müəyyən edilmiş və mexanizmləri təklif olunmuşdur. Tərkibində müxtəlif miqdarda paramaqnit mərkəzlər saxlayan oliqo–N–metilaminofenollar sintez edilmişdir. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş oliqomerlərin tərkibində paramaqnit mərkəzlərin qatılığının yüksəlməsi onların elektrik keçiriciliyinin kəskin şəkildə artması ilə nəticələnir.
7. Anilin və 2–hidroksibenzaldehydin $NaOCl$ iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyaları aparılmış və uyğun olaraq fenilamin və hidroksibenzaldehyd manqalarından təşkil olunmuş oliqomerlər əldə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu oliqomerlər etanol mühitində qızdırıldıqda əsas zənciri hidroksifenilən manqalarından, yan zəncirləri isə fenilamin quruluş fraqmentlərindən təşkil olunmuş polifunksional polikonyuqə olunmuş əlaqələr sistemli yeni qraft–birgəpolimerlər əmələ gətirir.

Dissertasiya işinin materiallarına aid aşağıda göstərilən məqalə və məruzə tezisləri nəşr olunmuşdur:

1. A.Ya.Valipour, P.N. Moghaddam, B.A.Mamedov/ Investigation of the regularities and products of oligomerization by molecular oxygen/ processes of petrochemistry and oil refining / 2011; vol. 12, № 1(45), p. 20–32;
2. A.Ya.Valipour, B.A.Mamedov et al. / Synthesis and properties of copolianilinehydroxybenzaldehyde / Georgia, Kutaisi, Novation, periodical scientific journal /2010; № 7, p. 153–158;
3. Ya.Valipour, P.N. Moghaddam, B.A.Mamedov/ Oligo–1–hidroksi–4–N–metilamino–2,6–fenilenlərin və onların makroaroksil radikallarının alınması /Kimya problemləri jurnalı / 2010; № 3, p. 437–440;
4. A.Y.Valipour, P. N. Moghəddəm B.Ə.Məmmədov və b./ N–metil–4–aminofenolun H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin

- qanunauyğunluqları və məhsullarının tədqiqi /Azərbaycan Kimya jurnalı (İSSN 005–2531) / 2011; № 1, p. 39–43;
5. B.Ə.Mamedov, A.Y.Vəlipour, P.N. Moghəddəm/ Qoşulmuş əlaqələr sisreminə malik oliqo–4–metilaminofenolun sintezi və xassələri / kimya və ekologiyanın aktual problemləri, mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, /08 may 2009 –cı il, p. 91–92;
 6. A.Ya.Vəlipour, B.Ə.Məmmədov / N–metil–4–aminofenolun oksidləşmə polikondensləşməsinin qanunauyğunluqları və məhsullarının xassələri/ monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri Respublika elmi konfransının materialları, Sumqayıt, 29–30 oktyabr 2009 –cı il, p. 103–104;
 7. A.Y.Vəlipour / Birləşmələr, yeni texniki inkişafın əsasları (-چندسازه) (رشدآموزش شیمی) / Kimya təliminin inkişafı (ها اساس فناوریهای نو) / 2007; № 76, p. 43–45;
 8. A.Y.Valipour / Yüksək elektrik keçirici polimerlər (بسپارهای رسانا تر از) (راه می رسند) / Quarterly chemistry Education (tərcümədə: kimiya təlimin inkişafı) / 2012; vol. 24, № 2, p. 17–20;
 9. A.Ya.Valipour / Kompozisiyalar, yeni inkişafın əsasları (کامپوزیتها) (اساس فناوریهای نو) / Karafən / 2006; vol.3, № 10, p. 20–26;
 10. A.Y.Valipour / Elektrik keçirici polimerlərdə asan emal olma qabiliyyəti (بسیار) / 2011; (فرایندپذیری و رسانش الکتریکی در بسپارها) / №108, p. 55–61;
 11. A.Valipour, P.Nadjafi Moghaddam, B.A.Mammedov / Synthesis of hydrophilic template as a matrix polymer for preparation of soluble conductive polyaniline composites / Archives des Science Journal, Switzerland, Geneva / Index: ISI (Thomson Reuters), IF: 0.474 / 2012; vol. 65, № 7, p.14–20;
 12. Alireza Valipour, Peyman Najafi Moghaddam, Bakhtiyar A.Mammedov. Some aspects of chemical procedures & application trends of polyaniline as an intrinsically conductive polymer, Life Sci J. Index: ISI / 2012; vol. 9 , № 4, p. 409–421
 13. B.A.Mamedov, A.Ya.Valipour, S.S.Mashayeva, A.M.Guliyev / Preparation of nanopolyaniline and its nonokompositions with high and stable elektro-conductivity. Third International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Tbilisi, Georgia, 2013, p.54.
 14. Ə.Y.Vəlipour, D.N.Əliyeva, S.S.Maşayeva / Oliqo-1-hidroksimetil-amino-2,6-fenilenlərin və onların əsasında makroaroksil radikallarının alınması. Akademik A.A.Əfəndiyevin 75-illik yubileyinə həsr

olunmuş “Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” Respublika Elmi Konfransının materialları, Sumqayıt, 2013, s.26-28.

15. Ə.Y.Vəlipour, S.S.Maşayeva, B.Ə.Məmmədov, P.N.Moqhaddam / Yeni matrisin–Poli(stirol-alt-malein anhidridi)-nin sulfoanilin turşusu törəməsinin iştirakı ilə polianilin nanokompozisiyalarının alınması. Akademik M.F.Nagiyevin 105 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının Materialları, Bakı, 2013, s.87-90.
16. A.Y.Valipour, P.N. Moghaddam, B.A.Mammedov / Recent advances in hybrid organic–inorganic Conductive polyaniline Nanocomposites. Jokull journal ISSN:0449-0576. www.jkljournal.org po box 5128, reykjavik, Iceland, 2013. volume 2013,.issue July, p.211-251.

Алиреза Ядоллах оглы Валипоур
Синтез олигомеров ароматических аминов и получение их
нанокompозицией со стабильными электрическими свойствами

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена исследованию закономерностей реакции окислительной поликонденсации ароматических аминов (анилин и N-метил-4-аминофенол) и состава, структуры и свойств полученных продуктов, получению новых представителей полифункциональных реакционноспособных олигомеров, созданию их нанокompозиций и выявлению возможности их практического использования.

Осуществлены реакции окислительной поликонденсации N-метил-4-аминофенола в присутствии NaOCl ; $\text{O}_2 + \text{NaOH}$; H_2O_2 , изучены их кинетические закономерности и найдены значения кинетических и активационных параметров. Установлено, что эти реакции протекают с индукционным периодом, имеют первый порядок по концентрациям мономера и окислителя, а образование промежуточных феноксильных радикальных центров является лимитирующей стадией процесса. Исследованы кинетические закономерности окисления олиго-N-метиламинофенола кислородом в щелочной среде в различных растворителях, найдены значения кинетических и активационных параметров этих реакций, синтезированы новые стабильные макрометильамино- феноксильные радикалы и изучены их 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. На основе олиго-N-метиламинофенола получены новые термостойкие полиэпоксиды и эпоксисополимеры.

Реакции окислительной поликонденсации анилина осуществлены в присутствии персульфата аммония в водной дисперсии и получены образцы полианилина (ПАНИ) в наноразмерах с высокой электрической проводимостью. Кроме того, разработаны нанокompозиции ПАНИ с матричными полимерами ПАНИ-полистирол-алт- малеи- новый ангидрид (ПСМА), ПАНИ-ПСМА(изопропиламин), ПАНИ-ПСМА (полиэтиленгликоль), ПАНИ-ПСМА-ПС и ПАНИ-ПСМА(сульфоанилиновая кислота). Установлено, что нано ПАНИ и его нанокompозиции обладают растворимостью и плавкостью, а также высокой и стабильной электрической проводимостью.

Показано, что олиго-N-метиламинофенол может быть использован в качестве антистатических и антиоксидантных добавок к промышленным полимерам и в качестве связующего при изготовлении многослойных диэлектрических материалов. Нано ПАНИ и его нанокompозиции являются перспективными полимерными материалами для микроэлектроники.

AlirezaYadullah oglu Valipour
Synthesis of oligomers of aromatic amines and preparation of their
nanocompositions with stable electrical properties

SUMMARY

The dissertation work has been devoted to the investigation of regularities of the oxidative polycondensation reaction of aromatic amines (aniline and N-methyl-4-aminophenol) and composition, structure and properties of the prepared products, preparation of new representatives of polyfunctional reactive oligomers, creation of their nanocompositions and revealing of possibility of their practical use.

The oxidative polycondensation reaction of N-methyl-4-aminophenol in the presence of NaOCl; $O_2 + NaOH$; H_2O_2 have been carried out, their kinetic regularities have been studied and the values of kinetic and activation parameters have been found. It has been established that these reactions proceed with induction period, have a first order on concentrations of monomer and oxidizer, and a formation of intermediate phenoxyl radical centers is the limiting stage of the process. The kinetic regularities of oxidation of oligo-N-methyl-aminophenol by oxygen in alkaline medium in various solvents have been investigated, the values of kinetic and activation parameters of these reactions have been found, new stable macromethylamino-phenoxyl radicals have been synthesized and their paramagnetic and electrical properties have been studied. It has been shown that with increase of concentration of paramagnetic centers in their composition by $\sim 1 \div 2$ order their electrical conductivity grows by $\sim 3 \div 5$ orders. On the basis of oligo-N-methyl-aminophenol the new thermostable polyepoxides and epoxy copolymers have been prepared.

The oxidative polycondensation reactions of aniline have been carried out in the presence of ammonium persulfate in aqueous dispersion and the samples of polyaniline (PANI) in nanosizes with high electrical conductivity have been prepared. In addition, the nanocompositions of PANI with matrix polymers PANI-polystyrene-alt-maleic anhydride (PSMA), PANI-PSMA (isopropylamine), PANI-PSMA (polyethylene glycol), PANI-PSMA-PS and PANI-PSMA (sulfoaniline acid) have been developed. It has been established that nanoPANI and its nanocompositions possess solubility and meltability and also high and stable electrical conductivity.

It has been shown oligo-N-methyl-aminophenol can be used as the antistatic and antioxidant addition to the industrial polymers and as a binding agent in making of multilayer dielectrical materials. NanoPANI and its nanocompositions are the perspective polymer materials for microelectronics.

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

На правах рукописи

АЛИРЕЗА ЯДОЛЛАХ оглы ВАЛИПОУР

**СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ
И ПОЛУЧЕНИЕ ИХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ СО СТА-
БИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

специальность: 2304.01 - Химия макромолекул

БАКУ-2013