

ISSN 2521-6317

Volume 5  
Number 1  
**2021**

# Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY and  
BIOLOGY**

Journal is published twice a year  
Number - 1. June, Number - 2. December

An International Journal

<http://journal.beu.edu.az>

**Founder**  
**Havar Mammadov**

**Editor-in-chief**

*Elshad Abdullayev*

**Co - Editors**

*Ramil Rzayev*

*Hasanaga Mayilov*

**Editorial advisory board**

*Ahmed Haciyev (Institute of Physiology, Azerbaijan)  
Asif Manafov (Institute of Zoology, Azerbaijan)  
Etibar Ismaiyllov (Institute of Petrochemical Process)  
Khudaverdi Gambarov (Baku State University, Azerbaijan)  
M.Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)  
Niyaz Safarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)  
Nagi Musayev (Baku State University, Azerbaijan)  
Penah Muradov (Institute of Microbiology, Azerbaijan)*

*Ralfred Hasanov (Baku State University, Azerbaijan)  
Ramin Bayramli (Azerbaijan Medical University, Azerbaijan)  
Rufat Agalarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)  
Ulviyya Hasanova (Baku State University, Azerbaijan)  
Yashar Feyziyev (Institute of Botany, Azerbaijan)  
Yusif Abdullayev (Baku Engineering University, Azerbaijan)  
Gulshan Agayeva (Baku State University, Azerbaijan)*

*Abel Maharramov (Baku State University, Azerbaijan)  
Aneli Nedelcheva (Sofia University "St.Kliment Ochridski", Bulgaria)  
Atta-ur-Rahman (University of Karachi, Pakistan)  
Alexey Shaytan (Russian, Moscow State University)  
Elshad Gurbanov (BSU, Azerbaijan)  
Garib Murshudov (York Academic, London, UK)  
Ismayil Aliyev (BSU, Azerbaijan)  
Memmed Babanli (Baku State University, Azerbaijan)  
Metin Balci (METU, Turkey)  
M. Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)  
Nurettin Shahin (Mugla University, Turkey)*

*Suleyman Allahverdiyev (Russian Academy of Sciences, Russia)  
Taleh Yusifov (University of California, USA)  
Vagif Abbasov (Institute of Petrochemical Process, Azerbaijan)  
Valida Ali-zade (Institute of Botany, Azerbaijan)  
Valentin Ananikov (Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia)  
Valeri I. Bukhtiyarov (Borekov Institute of Catalysis, Russia)  
Vladimir Pashchenko (Moscow State University, Russia)  
Yunus Dogan (Ege University, Turkey)  
Elshad Gurbanov (Baku State University, Azerbaijan)  
Svetla Demuxamedova (Baku State University, Azerbaijan)*

**Executive Editors**

*Shafag Alizade*

**Assistant Editors**

*Gulnara Akhverdiyeva*

*Rana Abbasli*

**Design**

*Ilham Aliyev*

**Contact address**

*Journal of Baku Engineering University  
AZ0101, Khirdalan city, Hasan Aliyev str. 120, Absheron, Baku, Azerbaijan  
Tel: 00 994 12 - 349 99 95 Fax: 00 994 12 349-99-90/91  
e-mail: [chemistrybiology@beu.edu.az](mailto:chemistrybiology@beu.edu.az), [jurnal@beu.edu.az](mailto:jurnal@beu.edu.az)  
web: <http://jurnal.beu.edu.az>  
facebook: [Journal Of Baku Engineering University](#)*

*Copyright © Baku Engineering University*

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317



**Journal of  
Baku Engineering  
University**

**CHEMISTRY AND  
BIOLOGY**

Baku - AZERBAIJAN

# JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY

## CHEMISTRY AND BIOLOGY

2021. Volume 5, Number 1

### CONTENTS

#### POLİVİNİLİRROLİDON ƏSASLI HİDROGELİN ALINMASI VƏ ONUN DOKSORUBİSİN ANTİBİOTİK İLƏ MÜXTƏLİF MÜHİTLƏRDƏ SORBSİYASININ ÖYRƏNİLMƏSİ

S.M. Məmmədova, C.E. Quliyeva, D.B. Tağıyev, N.A. Zeynalov, K. C. Həsənova \_\_\_\_\_ 3

#### ACYLATION REACTIONS OF *p*-(3-METHYLCYCLOHEXYL) PHENOL WITH BENZOYL CHLORIDE IN NANOCATALYTIC SYSTEM

Haydarlı G.Z. \_\_\_\_\_ 15

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ(II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ 1-(1- (МЕТИЛАМИНО) ПРОПАН-2-ИЛ) ТИОКАРБАМИД

С.З. Гамидов \_\_\_\_\_ 20

#### МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Байрамова С.Т. \_\_\_\_\_ 26

#### STANDARD CURVE METHOD FOR DETERMINATION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL YIELD IN A REACTION MIXTURE

Yusif Abdullayev \_\_\_\_\_ 41

#### AZƏRBAYCANDA YAYILMIŞ AĞIRİYLİ ARDIC (JUNİPERUS FOETIDISSIMA WILLD.) NÖVÜNÜN ONTOGENETİK SPEKTRİNİN TƏRTİBİ

Afaq Aydın qızı Rzayeva \_\_\_\_\_ 45

#### GƏNCƏ ŞƏHƏRİNDƏ YAŞAYAN HERONTOLOJİ YAŞ QRUPLARINDA RAST GƏLİNƏN PATOLOJİ DƏYİŞKƏNLİKLƏRİN TƏDQİQİ

B.ü.f.d. E.C. Hüseynova, T.M. Qasimova \_\_\_\_\_ 50

#### THERMOSTIMULATED CONDUCTIVITY AND IMPURITY ABSORPTION IN CUIN<sub>5</sub>S<sub>8</sub>

Bayramova A.I. \_\_\_\_\_ 54

#### SÜRTKÜ YAĞLARINA SULFONAT AŞQARLARI

P.S. Məmmədova, S.M. Vəliyeva, İ.C. Gülləliyev, İ.Ə. Sədirzadə \_\_\_\_\_ 59

#### POLİPROPİLEN MAKROMONOMERİNİN STİROL İLƏ BİRGƏPOLİMERİNİN ALINMASI VƏ TƏDQİQİ

Vüsalə M. Dostuyeva \_\_\_\_\_ 64

#### STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON PVDF/Cu.

Hajiyeva F.V. \_\_\_\_\_ 69

UOT 544.23.02/.03

# POLİVİNİLPIRROLİDON ƏSASLI HİDROGELİN ALINMASI VƏ ONUN DOKSORUBİSİN ANTİBİOTİKİ İLƏ MÜXTƏLİF MÜHİTLƏRDƏ SORBSİYASININ ÖYRƏNİLMƏSİ

**S.M. MƏMMƏDOVA, C.E. QULİYEVA,  
D.B. TAĞIYEV, N.A.ZEYNALOV, K. C. HƏSƏNOVA**

AMEA akad. M. Nağıyev ad. Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

Bakı ş. H.Cavid pr. 113, AZ 1143,

*Samira\_m@mail.ru*

## XÜLASƏ

Orta molekul kütləsi 360 kDa olan poli-N-vinilpirrolidonun 5, 10, 15 və 20% (kütlə) nisbətlərində tikici agent N,N'-metilen-bis-akrilamidlə ultrabənövşəyi şüa vasitəsilə tikilməsindən polyar mühitdə yüksək şismə qabiliyyətinə malik torvari polimerlər sintez olunmuşdur. İQ FTIR spektroskopiyası, skanedici elektron mikroskopiyası üsulları ilə gelin quruluşu öyrənilmiş və tikilmə prosesinin mexanizmi açıqlanmışdır. Həmçinin, alınmış hidrogel ilə doksorubisinin sorbsiyası müxtəlif pH-larda, fizioloji və qlükoza məhlullarında öyrənilmiş və antibiotikin sorbsiya dərəcəsi və sorbsiya tutumlarının mühitin pH-dan, asılılığı tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibində 10% tikici agent saxlayan hidrogelin doksorubisinə görə sorbsiya dərəcəsi 97% təşkil edir və mühitin pH-nin artması ilə gelin doksorubisinə görə sorbsiya tutumu artır. Bununla yanaşı, 10% MBAA ilə tikilməsindən alınan hidrogelin doksorubisinə görə sorbsiya tutumu pH=8-də ən yüksək olub, 16,68 mg/q təşkil edir.

**Açar sözlər:** poli-N-vinilpirrolidon, metilen-bis-akrilamid, çapraz tikilmə, hidrogel, şismə dərəcəsi, skanedici elektron mikroskopiyası, doksorubisin, sorbsiya tutumu, sorbsiya dərəcəsi, antibakterial polimerlər.

## OBTAINING A HYDROGEL BASED ON POLY-N-VINYLPYRROLIDONE AND STUDY ITS SORPTION WITH DOXORUBICIN ANTIBIOTICS IN DIFFERENT ENVIRONMENTS

### ABSTRACT

In polar environment network polymers with high swelling ability have been synthesized from crosslinking of 5, 10, 15 and 20% ratio (by weight) of poly-N-vinylpyrrolidone, having an average molecular weight of 360 kDa, with N,N'-methylene-bis-acrylamide by using the ultraviolet ray. The structure of the gel has been studied and explained mechanism of the crosslinking process using the IR FTIR, scanning electron microscopy analysis methods. It has been also studied absorption processes of obtained hydrogels with doxorubicin in different pH, physiological and glucose solutions and dependence of sorption rate and sorption capacity of antibiotic on environment pH was studied. It was determined that hydrogel taking 10 % crosslink agent inside has 97% sorption rate and with increasing environment pH sorption capacity of hydrogel for doxorubicin increases. At the same time, the sorption capacity of hydrogel obtained from the crosslinking with 10% MBAA for doxorubicin was the highest at pH = 8, 16.68 mg / g.

**Keywords:** poly-N-vinylpyrrolidone, methylene-bis-acrylamide, crosslinking, hydrogel, swelling degree, scanning electron microscopy, doxorubicin, sorption capacity, sorption rate, antibacterial polymers

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СОРБЦИИ С АНТИБИОТИКОМ ДОКСОРУБИЦИНОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

### РЕЗЮМЕ

Синтезированы сетчатые полимеры с высоким набухающим эффектом в полярной среде, полученные ультрафиолетовым спиванием, при помощи спивающего агента N,N'-метилен-бис-акриламида с поли-N-винилпирролидоном со средней молекулярной массой 360 kDa в соотношениях (масс) 5,10,15 и 20%. Изучена структура геля при помощи ИК-Фурье, спектроскопией, СЭМ и показан механизм процесса спивки. А также изучена сорбция доксорубицина с полученным гидрогелем при различных pH, в физиологических растворах и раствора глюкозы, и исследована степень сорбции и зависимости сорбционный емкости антибиотика от pH среды. Установлено, что степень сорбции гидрогеля по доксорубицину имеющего в составе 10% спивающего агента составляет 97% и сорбционная емкость геля по доксорубицину с увеличением pH

среды, увеличивается. Наряду с этим, сорбционная емкость по доксорубицину гидрогеля, полученного спиванием с 10% МБАА при pH=8 имеет самое высокое значение, равное 16,68 мг/г.

**Ключевые слова:** Поли- N-винилпирролидон, метилен-бис-акриламид, спивка крестом, гидрогель, степень набухания, сканированная электронная микроскопия, доксорубицин.

## 1. Giriş

Son illərdə təbii və sintetik polimerlər gündəlik həyatımızın ayrılmaz hissəsini təşkil edir və onların müxtəlif sahələrdə istifadəsi əhəmiyyətli dərəcədə artmışdır [1-4]. Onlardan dərmanların daşınmasında, qoruyucu qablaşdırma materiallarının hazırlanmasında, tibbdə implantlar da daxil olmaqla müxtəlif tibbi alətlərin hazırlanmasında, süni orqanlar, protez materialları, stendlər, [5-9] sarğı materialları, cərrahiyyə yapışqanları, yaraların tikilməsi üçün saplar, həblər üçün örtüklər, membranlar, müxtəlif sürtgü dərmanları və s. hazırlanır [10-13]. Bəzi təbii və sintetik mənşəli polimerlər - dekstrin, heparin, pepsin, nişasta, poli-N-vinilpirrolidon, poliakrilamid, poliakril- və polimetakrilatlar bioloji fəal maddələr kimi müxtəlif dərman preparatlarının hazırlanmasında geniş istifadə olunurlar [14]. Bu baxımdan antimikrob polimerləri xüsusilə qeyd etmək lazımdır. Antibakterial polimerlər antibiotiklər üçün böyük əhəmiyyət kəsb edərək patogenik mikroorganizmləri məhv etmək qabiliyyətinə malik olan polimerlərdir [15,16].

İndiki dövrdə antimikrob polimerlərə geniş maraq yaranmışdır. Onların polimer biosidlərin toksiki olan növlərindən fərqi, onların bakteriyalara qarşı aktivliyinin olması, qeyri-toksiki və kimyəvi stabil olmasına [17, 18]. Onlar insan və ya heyvan dərisisində çətin diffuziya edir, mövcud olan bir çox antibakterial agentlərin effektivliyini yüksəldir, ekoloji problemləri minimallaşdırır [19, 20]. Biotibbi polimerlər sahəsində biomateriallar tibbi implantların tətbiqində geniş yer tutur [21, 22]. Ona görə də antimikrob xassəli polimer materiallarının istifadəsi həm nəzəri, həm də sənayedə istifadə olunması nöqtəyi nəzərdən böyük maraq doğurur. Bu polimerlər antimikrob agentlər saxlayan materiallar üçün matris ola bilərlər [23, 24].

Suda həll olan polimerlər arasında biotibbi və farmasevtik məqsədlər üçün geniş istifadə olunan poli-N-vinilpirrolidon (PVPr), əsasında alınan hidrogellər xüsusi yer tutur. Belə hidrofil polimerlər qeyri-toxikidirlər [25]. PVPr plazmanın əsasını təşkil edir, orqanizmdə parçalanın zaman toksiki birləşmələr əmələ gətirmir. PVPr makromolekulundakı pirrolidon həlqəsi hidrolitik davamlı olduğuna görə, onun sulu məhlulları dərman maddələrini sterilizə etmək qabiliyyətinə malik olur. Strukturuna, yüksək polyarlığın olmasına, həmçinin proton qəbul etmək xüsusiyyətinə görə yaxşı tikilir, kimyəvi komplekslər əmələ gətirir və maksimum şismə qabiliyyətinə malikdir. Buna görə də, ondan matrisa kimi tabletlərin hazırlanmasında istifadə olunur [26].

Yan zəncirində əlavə R-alanın qrupları saxlayan PVPr əsası hidrogel sintez olunmuşdur. Bu qruplar polimerə əlavə xassələr verir və bu polimerlər yüksək effektivliyə malik müxtəlif tibbi preparatların və bioanalitik sistemlərin alınmasında istifadə olunmuşdur [27].

Məlum olduğu kimi xərçəng xəstəliyi hazırda dünyada geniş yayılmışdır. Antrasiklinlər yüksək antineoplastik aktivliyə malik olduqlarına görə, onkologiyada ən çox istifadə olunan preparatlardan biridir. Antrasiklinlər leykoz, süd vəzisi, agciyər, qalxanabənzər vəzi xərçəngi və bir çox onkoloji xəstəliklərin müalicəsində istifadə olunur. Lakin, əlavə təsirlərinin olmasına görə bu preparatların qəbulu məhdudiyyətlərə səbəb olmuşdur. Bakteriyalardan alınan ilk antrasiklin qrupu antibiotiklər daunomisin və doksorubisindir. Epirubisin, zorubisin, ezorubisin, akclarubisin, idarubisin, pirarubisin və mitoksantron isə sintetik antrasiklinlərdir [28].

Doksorubisin antrasiklin sırası antibiotik olub, tərkibində coxlu sayıda hidroksil və amin qrupları saxlayan işş əleyhinə antibiotikdir. Baxmayaraq ki, ondan xərçəng xəstəliyinin bir çox növlərinin müalicəsində istifadə olunur, yüksək toksikliyinin olması xəstələrin həyat keyfiyyətini aşağı salır. Antrasiklinlərin digər nümayəndələrinin də doksorubisində müqayisədə toksikliyi daha aşağıdır [29]. Antibiotikləri polimerləşdirdikdə onlar uzunmüddətli aktivliyə, aşağı toksikliyə malik olur. Bu baxımdan, doksorubisinin terapevtik effektivliyini artırmaq, toksikliyini isə azaltmaq üçün onu polimer hidrogellərə immobilizə edərək yeni antrasikilnlərin sintezi dünya alımlarının diqqət mərkəzindədir [30].

Doksorubisinin liposom törəmələri alınmış və analizlər nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki,  $500 \text{ mg/m}^2$  dozada onun toksikliyi azalmışdır [31]. Bu preparatların uyğun kombinasiyasının seçilməsi xərçəng işşlərinin erkən dövrdə hədəflənərək, sağlam toxumaları qorumaq şərtidə, müalicəsinə imkan yaratır. Doksorubisinin qanplazmasında yaratdığı toksiklik aşadırınlın zaman müəyyən olunmuşdur ki, nanodaşıyıcılar istifadə edildikdə onun toksikliyi azalır [32].

Təqdim olunan işdə PVPr əsasında sintez edilmiş hidrogelin tikici agentin müxtəlif kütlə nisbətlərində alınmış torvari polimerin müxtəlif mühitlərdə işşmə xassələri öyrənilmiş, doksorubisin antibiotiki PVPr əsaslı hidrogelə immobilizasiya olunmuş, onun sorbsiya xassələri, polimerin tərkibindən ayrılmاسının zamandan asılılığı öyrənilmişdir.

## **2. Təcrubi hissə**

### **2.1. Materiallar**

Orta molekul kütləsi 360 kDa olan PVPr 90 % kimyəvi təmizliyə malikdir, Flukadan satın alınmışdır və alındığı kimi istifadə olunmuşdur. Tikici agent olan N,N'-metilen-bis-akrilamid (MBAA) Sigma Aldricdən alınmışdır (St. Louis, MO, USA) və həmçinin təmizlənmədən istifadə olunmuşdur. Doksorubisin hidroxlorid (DOK) kodu ATX L01DB01 TEVA Farmasevtik Sənaye firmasından (Izrail) alınmışdır. Məhlulların hazırlanması üçün istifadə olunan deionlaşmış su və bufer məhlulları üçün  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  KOH və analitik kimyəvi təmiz olub, Aldriçdən əldə edilmişdir. İşdə bidistillə suyundan istifadə olunmuşdur.

### **2.2. Metodlar**

#### **2.2.1. Hidrogellərin hazırlanması**

Götürülən 1 q PVPr 30 ml etil spirtində tam həll edilir. Polimerin kütləsinin 5; 10; 15 və 20 % miqdardında tikici agent – MBAA 20 ml etanolda həll edildikdən sonra məhlula əlavə olunur. Məhlul tam həll olana qədər 2 saat qarışdırılır. Homogen sistem əmələ gəldikdən sonra məhlul Petri qabına töküür və adı atmosfer təzyiqində həllədici buxarlandırılır. Alınmış nazik plyonkaya UB şüa vasitəsilə 6 saat müddətində fasıləsiz təsir edilir. Lampa ilə nümunələr arası məsafə 30 sm,  $45^\circ$  bucaq altında olmalıdır. Temperatur isə 303 K olmaqla tənzimlənir. Şüalanmadan sonra nümunələr əvvəlcə etil spirti ilə, sonra isə bidistillə suyu ilə iki-üç dəfə yuyulmaqla həm polimerin, həm də tikici agentin tikilmə prosesində iştirak etməyən hissələrindən təmizlənir. Nümunələr adı atmosfer təzyiqində 313-323 K-də qurudulur və sabit çəkiyə gətirilir.

#### **2.2.2. Sorbsiya təcrübələri**

PVPr əsaslı hidrogel ilə doksorubisinin (DOK) sorbsiyası uyğun metodika əsasında aparılmışdır: MBAA-in 5, 10, 15 və 20% (kütlə) nisbətində tikilməsindən alınan hidrogellərdən

0.05 mq-10 ml deionlaşmış suda 24 saat saxlanılır. Sonra 5 ml uyğun 1,7, 10 pH (eyni zamanda fizioloji və qlükoza məhlulları) məhlullar əlavə edib 30 dəqiqə saxladıqdan sonra üzərlərinə 5  $\text{ml} \times 10^{-3}$  mol/l qatılıqlı DOK məhlululu əlavə edib yenidən 24 saat qapalı halda saxlanılır. Sonra məhlul süzülür, filtratda qalan antibiotikin qatılığı 380-700 nm oblastdakı optiki sıxlığını ultrabənövşəyi spektroskopiya (UB) (UV-VIS1800, SHIMADZU) vasitəsilə əvvəlcədən qurulmuş dərəcəli qrafik ilə müqayisə etməklə sorbsiyadan sonrakı qatılıq müəyyən edilir. Sorbsiyadan sonrakı və əvvəlki qatılıqlar fərqiñə əsasən DOK-nin sorbsiya dərəcəsi (SD, %) və hidrogelin antibiotikə görə sorbsiya tutumu (ST, mq/q) hesablanılır.

$$SD = \frac{C_{baş} - C_{son}}{C_{baş}} \times 100\% \quad ST = \frac{C_{baş} - C_{son}}{g} \times V$$

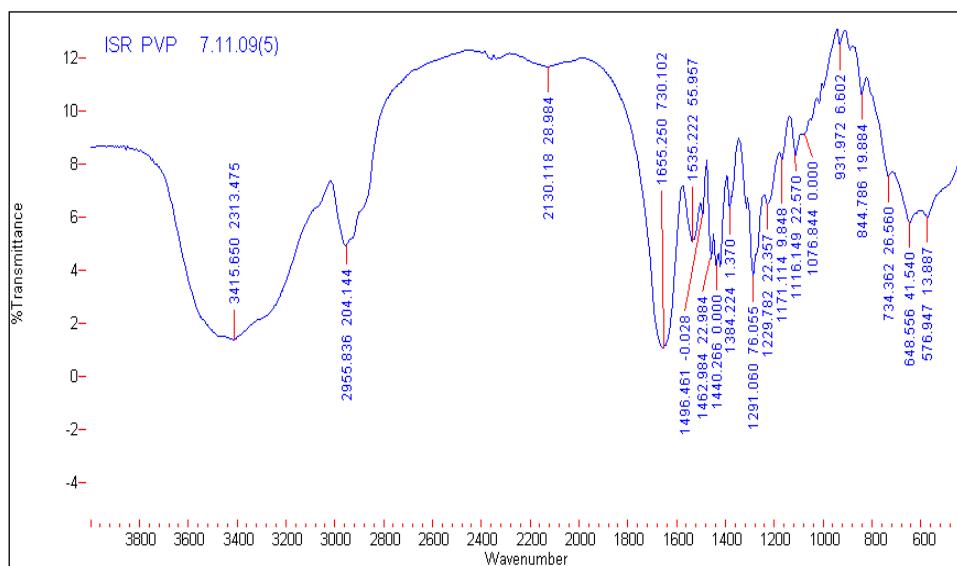
Burada,  $C_{baş}$  və  $C_{son}$  uyğun olaraq DOK-nin sorbsiyadan əvvəl və sonrakı qatılıqları,  $V$ -sorbsiya aparılan məhlulun ümumi həcmi, ml ilə,  $g$ -isə sorbsiya üçün götürülen hidrogelin mq-larla ifadəsidir.

### 2.2.3. Quruluş analizləri

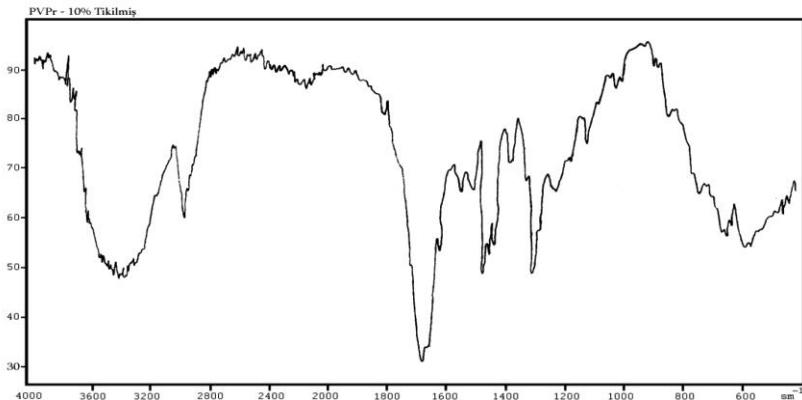
PVPr əsasında sintez olunmuş hidrogellərin funksional qrupları, həmçinin hidrogel ilə DOK arasında funksional qrupların qarşılıqlı təsirini müəyyən etmək üçün SHIMADZU IR Furye çevrilməyə malik infraqırmızı (FTIR) spektroskopiya metodu və skanedici elektron mikroskopiya (SEM) üsulundan istifadə olunmuşdur. FTIR spektrlər KBr diskleri vasitəsilə alınmışdır və 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralıqda çəkilmişdir.

### 3. Nəticə və müzakirələr

PVPr-nun MBAA ilə tikilmə prosesinin mexanizmini müəyyən etmək üçün ilkin maddələrin və polimer tkildikdən sonra alınan hidrogellərin İQ-spektroskopiya üsulu ilə quruluşları öyrənilmişdir. PVPr makromolekulunda olan funksional qruplara aid udma zolaqlarının qymətinin dəyişməsinə əsasən tikilmə prosesinin ehtimal olunan mexanizmi müəyyən olunmuşdur. Həmçinin PVPr-nun MBAA-lə tikilməsindən alınan hidrogellərdə tikilmənin baş verməsini müəyyən etmək üçün ilkin PVPr-nun və alınan gelin İQ spektrləri müqayisəli tədqiq olunmuşdur (şəkil 1,2).

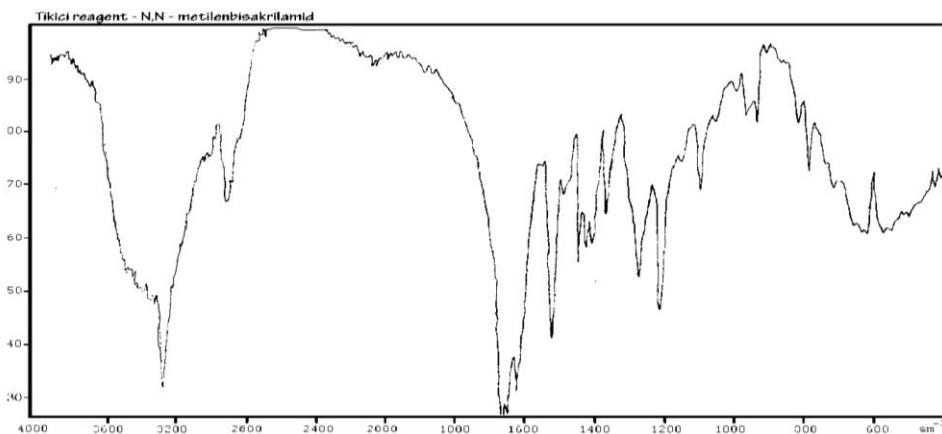


Şəkil 1. Tikilməmiş poli-N-vinylpirrolidonun İQ-Furye spektri



Şəkil 2. Polivinilpirrolidonun 10% nisbətində N,N'-metilen-bisakrilamidla tikilməsindən alınan hidrogelin İQ spektri

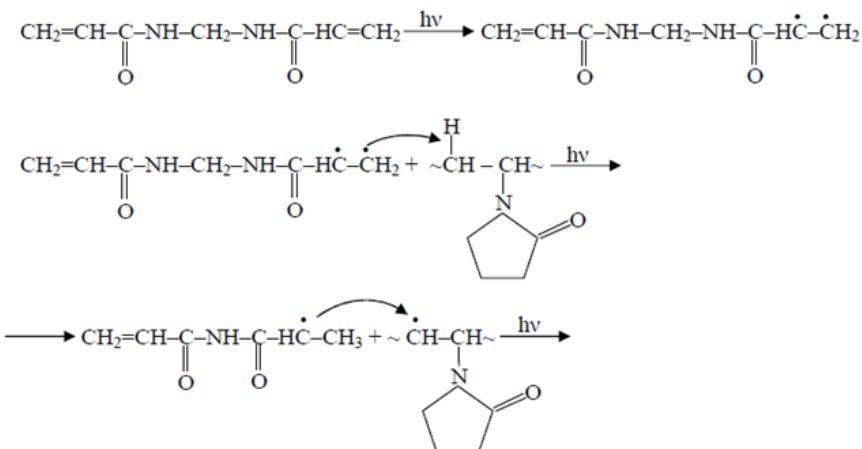
Spektrdə görünən udulma zolaqlarının qiymətlərinə əsasən demək olar ki, PVPr əsaslı gelin tərkibində tikici agentin miqdarı artıqca MBAA-ə məxsus udulma zolaqlarının intensivliyi artır. MBAA-in tərkibində olan -NH-, -CO-NH- qruplarına xarakterik olan udulmalar müvafiq olaraq 3400-3500 və 1000-1250 sm⁻¹ intervalına düşür. Bu baxımdan PVPr-nun tikilməsində istifadə olunan tikici agent MBAA-in də İQ spektri çəkilmiş və müqayisələr aparılmışdır (şəkil 3).



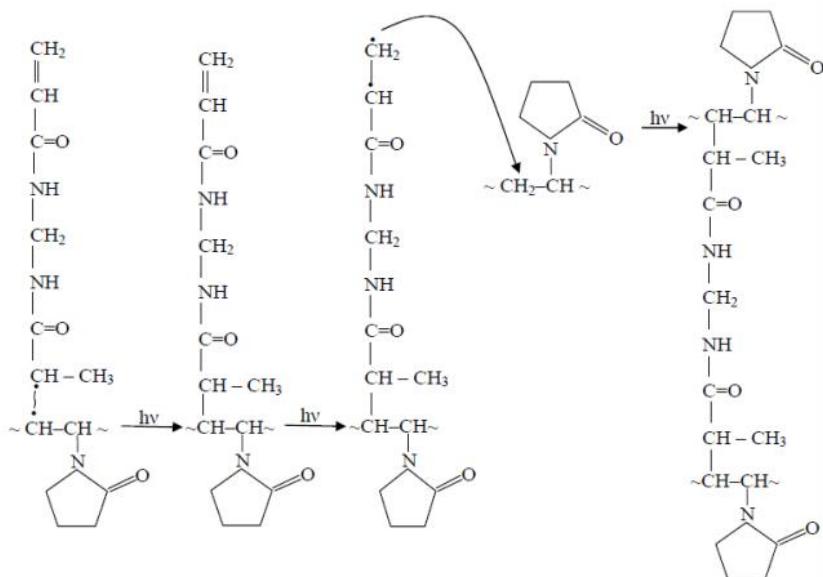
Şəkil 3. N,N'-metilen-bis-akrilamidin İQ spektri

Tikilmə dərəcəsi müxtəlif olan PVPr-nun və tikici agent olan MBAA-in İQ spektrlerinə əsasən polimerin tikilmə mexanizmi müəyyən olunmuşdur. Yəni tikilmə prosesində polimer zəncirinin və tikici agentin hansı funksional qruplarının iştirak etməsi müəyyən olunmuşdur. Belə ki, tikici agentin tərkibində >C=O qrupu ilə əlaqələnmiş CH<sub>2</sub>=CH- qrupuna xarakterik olan udma zolağı 1600 – 1680 sm⁻¹ intervalında intensiv udulma verir. Polimer tikildikdə ikiqat rabitənin açılması nəticəsində CH<sub>2</sub>=CH- qrupu -CH<sub>2</sub>-CH- qrupuna çevrilir. Bu zaman spektrdə CH<sub>2</sub>=CH- qrupuna məxsus tezliyin azalması və -CH<sub>2</sub>-CH- qrupuna aid tezliyin (-CH<sub>2</sub>- 1465 sm⁻¹, >CH-1340 sm⁻¹) artması müşahidə olunur [33].

Belə ki, PVPr-nın İQ spektrində >CH<sub>2</sub>, -CH, >C=O, -OH funksional qruplarına uyğun gələn 1430, 1230, 1638 və 3345 sm⁻¹ tezlikli udulma zolaqları görünür. Tikici agentin tərkibində isə CH<sub>2</sub>=CH-, >CH<sub>2</sub>, >C=O və -NH- qruplarına xarakterik olan 1645, 1445, 1650 sm⁻¹ udulma zolaqları müşahidə olunur. Tikilmiş PVPr-nun İQ spektrində isə >CH<sub>2</sub> qrupuna aid udma zolağının intensivliyinin azalması və spektrdə -CH<sub>3</sub> qrupuna uyğun gələn intensivliyin müşahidə olunması hidrogelin tikilməsinin aşağıdakı mexanizm üzrə getdiyini göstərir:



Tikici agent molekulundakı radikalın polimer zəncirindəki makroradikal ilə rekombinasiyası nəticəsində polimer makromolekulunun şaxələnməsi baş verir.



PVPr-nun tikilmə məhsulları arasında suda həll olan fraksiyanın İQ spektroskopiya üsulu ilə tədqiqi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, proses zamanı tikici agentin tərkibində olan  $\pi$  rabbitələri tam açılmır. Belə ki, nümunənin tərkibində olan  $>\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-$  qruplarına xarakterik olan udulma zolaqları müşahidə olunur və yuxarıda qeyd olunduğu kimi tikilmə prosesini göstərən üçlü karbon atomuna udma zolağı müşahidə olunur[34].

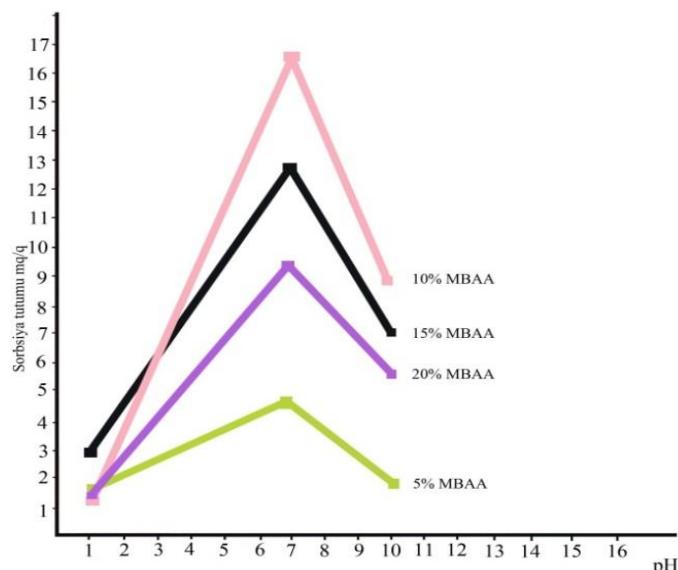
Məlumudur ki, sulu məhlullardan absorbentin üzvi və qeyri-üzvi ionları sorbsiya etməsinə təsir edən başlıca amillərdən biri mühitin pH-dır. Çünkü məhlulda olan  $\text{H}^+$  və  $\text{OH}^-$  ionları absorbentin başqa sözlə hidrogelin səthinin və həcminin yüksəlməsinə, yəni ionlaşmasına səbəb olur ki, bu da sorbatın sorbsiya dərəcəsinə və hidrogelin sorbsiya tutumuna bilavasitə təsir göstərir. Bu nöqtəyi nəzərdən müxtəlif % (kütlə) miqdar MBAA ilə tikilmiş PVPr əsaslı hidrogellərin iştirakı ilə DOK-nin məhluldan sorbsiyasının mühitin pH-dan asılılığı öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 1-dəverilmişdir.

**Cədvəl 1.** 5÷20% nisbətlərində N,N'-metilen-bis-akrilamidlə tikilmiş poli-N-vinilpirrolidon əsaslı gelin dokSORUBisinə görə sorbsiya dərəcəsinin mühitin pH-dan asılılıq qiymətləri.  $m=0.05\text{ g}$ ,  $T=293\text{ K}$ ,  $V=20\text{ ml}$ ,  $C_{DOK}=1.7\times10^{-2}\text{ mg/l}$

pH	Sorbsiya dərəcəsi, %			
	5% MBAA	10% MBAA	15% MBAA	20% MBAA
1	7.82	6.58	4.35	3.68
2	10.54	12.43	7.89	5.16
3	18.76	16.64	11.74	9.54
4	29.42	21.56	14.38	12.41
5	37.67	28.37	17.24	15.36
6	41.56	45.19	31.81	23.44
7	45.11	52.43	41.46	29.40
8	93.42	96.72	41.63	34.63
9	72.86	74.13	41.42	34.27
10	59.12	61.74	40.31	32.84

Sorbsiya tutumu və sorbsiya dərəcələrinin qiymətlərinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, sorbsiya dərəcəsi 10% MBAA ilə tikilmiş PVPr pH=8-də 96-97% təşkil edir. Turş mühitdə isə antibiotikin sorbsiya dərəcəsi nisbətən aşağı faizlə müşahidə olunur. Buna səbəb, qələvi mühitdə gelin şışmə dərəcəsinin yüksək olması ilə əlaqədar daha çox miqdarda DOK-in sorbsiyasının baş verməsidir. Həmçinin, tikici agentin miqdarı artıqla, göründüyü kimi, həm sorbsiya dərəcəsi, həm də sorbsiya tutumu azalır. Bu isə tikilmə nəticəsində polimer makromolekullarının sıxlaması ilə əlaqədar antibiotik molekulunun daxilə diffuziyasının çətinləşməsinə səbəb olur. Müəyyən olunmuşdur ki, 10% MBAA ilə tikilməsindən alınan hidrogelin DOK-nə görə sorbsiya tutumu pH=8-də ən yüksək olub, 16,68 mg/q təşkil edir. Həm turş, həm də qələvi mühitdə DOK-nin sorbsiya olunması qarşılıqlı təsirin əsasən elektrostatik qüvvələr hesabına baş verdiyini göstərir. Antibiotikin tərkibində turşu və əsasi xassəli funksional qrupların olması onun turş və qələvi mühitdə ionlaşmasına səbəb olur ki, bu da DOK-nin hidrogel tərəfindən sorbsiya olunmasına gətirib çıxarır.

Bundan başqa PVPr-nun 5÷20% MBA ilə tikilməsindən alınan hidrogellərin DOK-nə görə sorbsiya tutumlarının mühitin pH-dan asılılığı da öyrənilmişdir (şəkil 4).



**Şəkil 4.** Müxtəlif % nisbətlərində N,N'-metilen-bis-akrilamidlə tikilmiş poli-N-vinilpirrolidon əsaslı gelin dokSORUBisinə görə sorbsiya tutumlarının mühitin pH-dan asılılıq qrafikləri

Şəkil 4-dən göründüyü kimi hidrogelin sorbsiya tutumlarının dəyişilmə xarakteri sorbsiya dərəcəsi ilə qanuna uyğunluq təşkil edir.

DOK molekulunun sorbsiyasına mühitin ion qüvvəsinin təsirini öyrənmək üçün 0.9% NaCl məhlullarında sorbsiya prosesi araşdırılmış və nəticələr cədvəl 2-də göstərilmişdir.

**Cədvəl 2.** Müxtəlif faiz nisbətlərində tikilmiş polivinilpirrolidonun ( $M_r=360000$ ) doksurubisinə görə fizioloji məhlulda sorbsiya dərəcəsi və sorbsiya tutumu

Qlükoza	5% MBAA		10% MBAA		15% MBAA		20% MBAA	
	SD%	ST mq/q	SD%	ST mq/q	SD%	ST mq/q	SD%	ST mq/q
<b>0,1%-li</b>	52.4%	9.2	67.3%	11.6	31,2%	5.3	18.2%	4.5
<b>1%-li</b>	64.1%	11.6	71.2%	12.3	48.4%	5.4	26.2%	4.5
<b>10%-li</b>	52.8%	9.1	67.5%	11.6	31.6%	5.4	18.7%	3.2

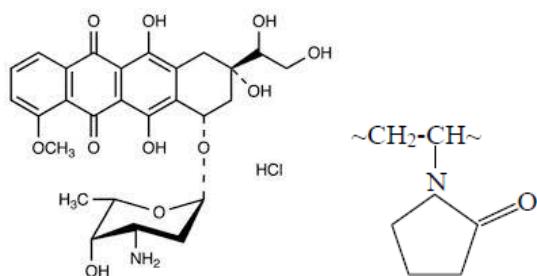
Cədvəl 2-dən görünür ki, NaCl-un sabit qatılıqlı məhlulunda DOK-in sorbsiyası MBAA-in miqdardından asılı olaraq dəyişir. 10 % MBAA ilə alınan gel, digərləri ilə müqayisədə antibiotiki daha çox sorbsiya edir. Burada da 10 % MBAA ilə alınan geldə yuxarı şısmə dərəcəsi göstərməsi DOK-in udulmasına öz təsirini göstərir. Oxşar tədqiqatlar müxtəlif qatılıqlı qlükoza məhlullarında da aparılmış və alınan nəticələr cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3. Müxtəlif faiz nisbətlərində tikilmiş polivinilpirrolidonun ( $M_r=360000$ ) müxtəlif qatılıqlı qlükoza məhlullarında doksurubisinə görə sorbsiya dərəcəsi və sorbsiya tutumu

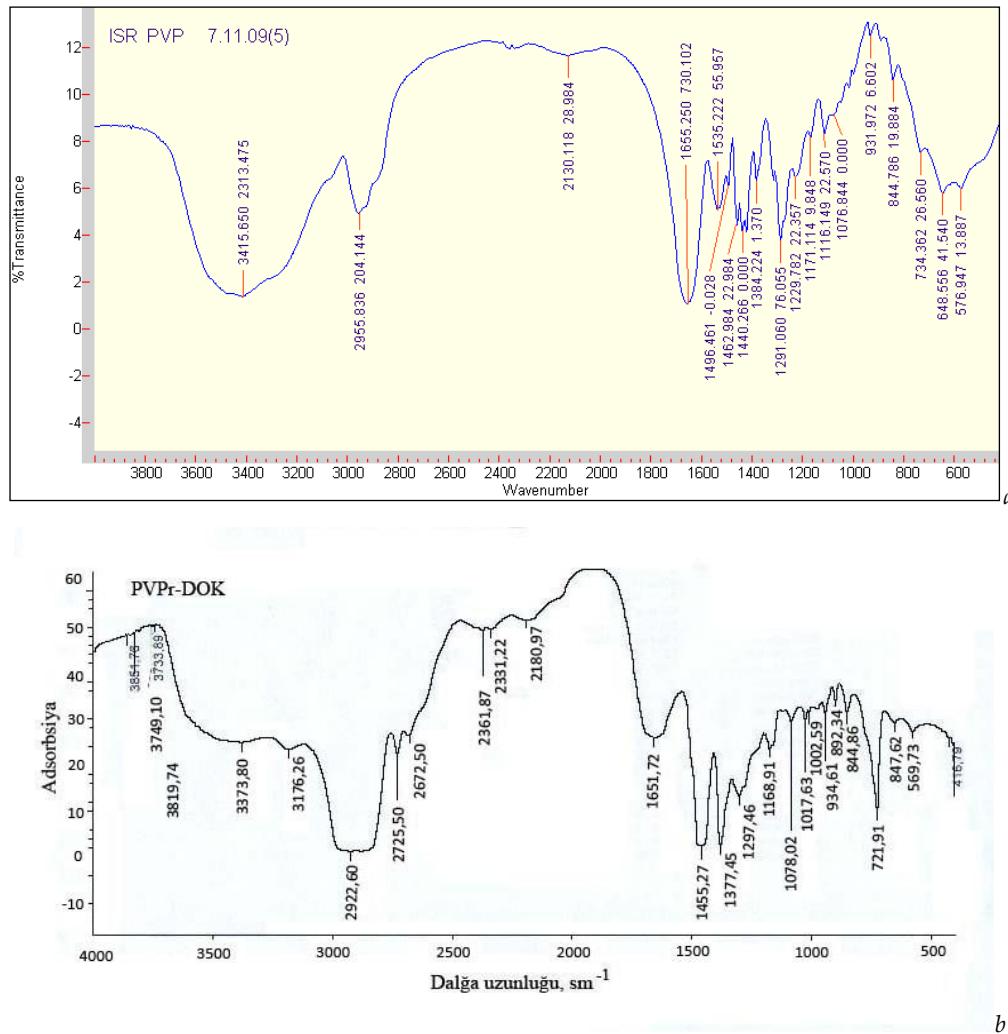
NaCl 0,9%	5% MBAA	10% MBAA	15% MBAA	20% MBAA
SD%	44.2	47.8	34.1	18,6
ST mq/q	7.59	8.24	5,84	3,21

Cədvəldən göründüyü kimi tikici agentin müəyyən qiymətində mühitdə qlükozanın qatılığı 0.1%-dən 1%-dək artdıqca antibiotikin sorbsiyası da artır. Bunu qlükozanın DOK ilə eyni üzvi təbiətli olması, həmçinin mühitdə üzvi maddənin qatılığının çoxalması DOK-in sorbsiya tarazlığı zamanı prosesin düzünə istiqamətdə sürətlənməsinə səbəb olur. Başqa sözlə qlükoza molekulu DOK-in məhluldan gelin məsəmələrinə “itələnməsində” kömək olur.

DOK molekulu ilə PVPr arasında qarşılıqlı kimyəvi əlaqənin tipini müəyyən etmək üçün həm polimerin, həm də PVPr-DOK kompleksinin quruluşu İQ spektroskopiya (şəkil 5) üsulu ilə öyrənilmişdir. DOK molekulu və polimer makromolekulunun aşağıdakı quruluşuna baxsaq tərkibdə aktiv funksional qrupların miqdalarının yetərincə olduğunu görə bilərik:



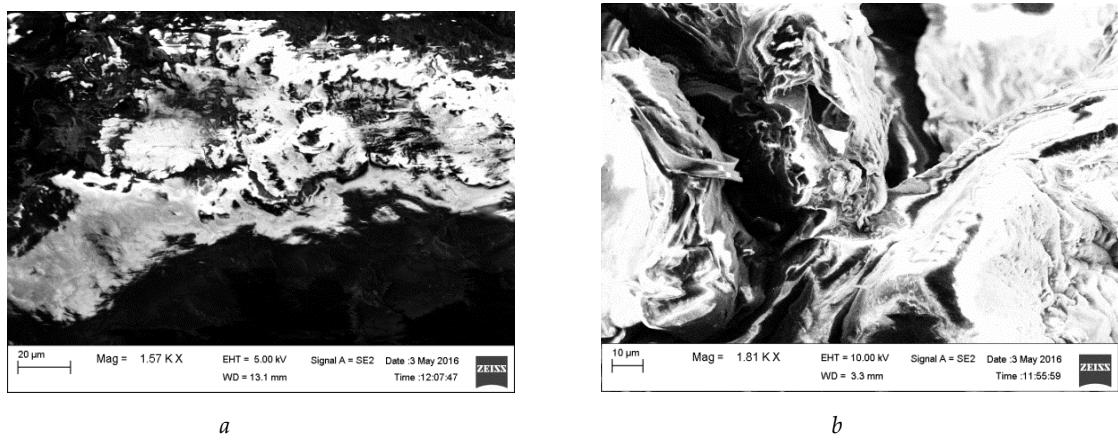
Doksorubisin Poli-N-vinilpirrolidon



Şəkil 5. PVPr (a) və PVPr/DOK (b) kompozitinin FTIR spektrləri

Şəkil 5-dən göründüyü kimi, polimerdə oturmuş antibiotikin İQ-spektrində udma zolaqları mərkəzi  $3374\text{ cm}^{-1}$ -ə düşən geniş udma zolağı dimer vəziyyətdə olan OH- rabbitərinin valent titrəmələrinin udma zolağıdır. Birli aminlərdə -NH- rabbitərinin valent titrəmələrinin udma zolağı yüksək enerji sahəsində  $3150\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  intervalında olur. Bu udma zolaqları qismən OH- rabbitərinin daha intensiv udma zolaqları ilə örtülürlər. Bu, antibioikin polimer strukturunda yerləşdiyini əyani sübut edir. -NH- rabbitəsinin udma zolağı  $\lambda_{\text{NH}}=3176\text{ cm}^{-1}$  müşahidə edilir. Keto qruplar bir tərəfdən aromatik həlqə ilə qoşma vəziyyətdə olduğundan o biri tərəfdən OH- qrupları və hidrogen rabbitəsi ilə əlaqələndiyinə görə  $>\text{C=O}$  rabbitəsinin geniş intensiv udma zolağı  $1652\text{ cm}^{-1}$  tezlikli udma zolağında görünür.  $>\text{CH-NH-}$  və  $>\text{CH-O-}$  rabbitələrinin udma zolaqları uyğun olaraq  $1297$  və  $1169\text{ cm}^{-1}$  tezlikdə görünür. Spirit qrupunda  $\text{-H}_2\text{C-O-}$  rabbitəsinin ( $1169\text{ cm}^{-1}$ ) varlığı birbaşa antibiotikin polimer strukturunda yerləşməsini sübut edir [35-37].

PvPr-DOK kompozitində olduğu kimi DOK-un PVPr-un strukturunda hansı dəyişikliklər yaratdığını öyrənmək üçün müqayisəli formada SEM analizləri araşdırılmışdır. Bu məqsədlə PVPr-un, onun MBAA ilə tikilmiş nümunəsi, həmçinin PVPr-DOK kompozitlərinin SEM görüntüləri əldə edilmişdir (Şəkil 6).



Şəkil 6. Tikilmiş PVPr (a) və PVPr-DOK (b) kompozitinin SEM quruluşları

Tikilmiş polimer nümunələrinin SEM görüntüsündə isə tikilmə nəticəsində əmələ gələn tor quruluşlu şəbəkələr (eninə istiqamətdə qoşulmuş) polimeri daha nizamlı strukturda formalaşdırır. Tikilmiş polimerə həpdürulmuş DOK olan kompozitin SEM görüntüsü (şəkil 6 (b).) sərbəst geldən müəyyən qədər fərqlənir. Şəkildən göründüyü kimi tikilmiş PVPr nümunəsinə antibiotikin sorbsiyası onun səth morfolojiyasında müəyyən dəyişiklik yaradır. Bu dəyişiklik özünü tikilmiş nazik polimer lifi üzərində ikinci bir örtüyün əmələ gəlməsi ilə göstərir. Bu görüntülər bir daha sübut edir ki, antibiotik molekulu gelin həcmi ilə yanaşı onun səthində də toplanmışdır.

#### 4. Nəticə

Hazırda polimer daşıyıcılar kimi tikilmiş polimer sistemlər-polimer hidrogellər böyük əhəmiyyət kəsb edir. Biotibbi və farmasevtik məqsədlər üçün istifadə olunan poli-N-vinilpirrolidon (PVPr) əsasında hidrogellər xüsusi yer tutur. Təqdim olunan işdə torvari polimerlərin müxtəlif kütlə nisbətində tikici agent vasitəsilə tikilməsindən alınan PVPr əsaslı hidrogellərin tikilmə mexanizmi İQ-spektroskopiya və SEM üsulu ilə öyrənilmişdir, həmçinin müxtəlif mühitlərdə sorbsiyası öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, PVPr əsaslı hidrogellər bioloji aktiv maddələrin və uzunmüddətli təsirə malik kompleks birləşmələrin immobilizasiyasında istifadə oluna bilər.

#### ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. L. Brannon-Peppas, R.S. Harland. *Absorbent polymer technology*, Journal Controlled Release, Vol. 7, No 3, p. 297–298, 1991
2. F.L. Buchholz, A.T. Graham. *Modern superabsorbent polymer technology*. Wiley- VCH, New York, 1998
3. M.A. Enas. *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*, Journal of Advanced Research, Vol. 6, p. 105-121, 2015
4. Y. Li, G. Huang, X. Zhang, B. Li, Y. Chen, T. Lu, T. J. Lu, F.Xu. *Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications*, Advanced Functional Materials, Vol. 23, No 6, p. 660–672, 2013
5. E. Caló, V.V. Khutoryanskiy. *Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products*, European Polymer Journal, Vol. 65, p. 252-262, 2015
6. L.C. Glangchai, M.M. Caldorera, Sh. Li, K. Roy. *Nanoimprint lithography based fabrication of shapespecific, enzymatically triggered smart nanoparticles*, Journal of Controlled Release, Vol. 125, p. 263–272, 2008
7. J. Pluta, B. Karolewicz. *Hydrożele: właściwości i zastosowanie w technologii postaci leku. I. Charakterystyka hydrożeli*, Polimery w medycynie, Vol. 34, No 2, p. 3-19, 2004

8. L. Serra,C. Domenech,N.A. Peppas.*Engineering Design and Molecular Dynamics of Mucoadhesive Drug Delivery Systems as Targeting Agents*,European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 71, No 3, p. 519-528, 2009
9. N.A. Peppas,P. Bures,W. Leobandung,H. Ichikawa.*Hydrogels in pharmaceutical formulations*,European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 50, No 1, p. 27-46, 2000
10. N.A. Peppas,J.Z. Hilt,A. Khademhosseini,R. Langer. *Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology*, Advanced Materials, Vol. 18, No 11, p. 1345-1360, 2006
11. L. Petkow,A. Gorkiewicz-Petkow,F. Przeglad.*Nowoczesne opatrunki w leczeniu przewlekłych ran i owrzodzeń podłużni ze szczególnym uwzględnieniem opatrunków hydrokoloidowych*, Biofunkcyjne materiały włókninowe z dubytrylochityny, Vol. 10, No 4, p. 101-105, 2002
12. Sh.P. Shetye,A. Godbole,Sh. Bhilegaokar,P. Gajare.*Hydrogels: Introduction, Preparation, Characterization and Applications*, Human Journals, Vol. 1, p. 47-71, 2015
13. W. Zhang,J. Ji,Y. Zhang,Q. Yan,E. Z. Kurmaev,A. Moewes,J. Zhao,P. K. Chu.*Effect of NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Co-Implantation on Cu out Diffusion and Antimicrobial Properties of Copper Plasma-Implanted Polyethylene*, Applied Surface Science, Vol. 253, No 22,p. 253-8991, 2007
14. K. Swarbrick,S. Junankar,G.J. Shay,N. A. Jurczyluk,N.J. Down,A. Pocock,A. Parker,S. Nguyen,B. Sun,C.E. Kashemirov,P.I. McKenna,A. Croucher,T.G. Weilbaecher and M.J. Rogers.*Real-time intravital imaging establishes tumor-associated macrophages as the extraskeletal target of bisphosphonate action in cancer*, Cancer Discovery, Vol. 5, No 1, p. 35-42, 2015
15. F. Siedenbiedel and J.C. Tiller.*Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles*, Polymers, Vol. 4, No 1, p.46-71, 2012
16. A.E.I. Ahmed,J.N. Hay,M. E. Bushell,J. N. Wardell,G. Cavalli.*Biocidal polymers (I): Preparation and biological activity of some novel biocidal polymers based on uramil and its azo-dyes*, React Funct Polymers, Vol. 68, No 1, p. 248-260, 2008
17. G. J. Gabriel,J. A. Maegerlein,C. F. Nelson,J. M. Dabkowski,T. Eren,K. NSSlein,G. N. Tew.*Comparison of facially amphiphilic versus segregated monomers in the design of antibacterial copolymers*, Chem-Eur. Vol. 15, No 2, p. 433-439, 2009
18. A. E. Madkour,G. N. Tew.*Perspective-Towards self-sterilizing medical devices: controlling infection*, Polymers, Vol. 57, No 1, p. 6-10, 2008
19. E-R. Kenawy,F. I. Abdel-Hay,A-ER. El-Shanshoury,M. H. El-Newehy,*Biologically Active polymers V: synthesis and antimicrobial activity of modified poly(glycidyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) derivatives with quaternary ammonium and phosphonium salts*, Jornal of Polymer Chemistry, Vol. 40, No 14, p. 2384-2393, 2002
20. C. Z. Chen,S. L. Cooper.*Interactions between dendrimer biocides and bacterial membranes*, Biomaterials, Vol. 23, No 16, p. 3359-3368, 2002
21. G. L. Y. Woo,M. L. Yng,H. Q. Yin,F. Jaffer,M. W. Mittelman,J. P. Santerre.*Biological characterization of a novel biodegradable antimicrobial polymer synthesized with fluoroquinolones*, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 59, No 1, p. 35-45,2002
22. V. Acharya,C. R. Prabha,C. Narayananurthy.*Synthesis of metal incorporated low molecular weight polyurethanes from novel aromatic diols, their characterization and bactericidal properties*, Biomaterials, Vol. 25, No 19, p. 4555-4562, 2004
23. A. Munoz-Bonilla,M. Fernandez-Garcia.*Polymeric materials with antimicrobial activity*, Progress in Polymer Science, Vol. 37, No 2, p. 281-339, 2012
24. A. lamri,M. H. El-NewehySalem,A. S. Al-Deyab. et al.*Biocidal polymers: synthesis and antimicrobial properties of benzaldehyde derivatives immobilized onto amine-terminated polyacrylonitrile*, Chemistry Central Journal, Vol. 6, No 1, p. 111, 2012
25. E. Caló,V.V. Khutoryanskiy. *Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products*, European Polymer Journal, Vol. 65, p. 252-262, 2015
26. G. A. Hurst and K. Novakovic.*A facile in situ morphological characterization of smart genipin-crosslinked chitosan-poly(vinyl pyrrolidone) hydrogels*, Journal of Materials Research, Vol. 28, No 17, p. 2401-2408,2013
27. З.Б. Артыкова.*Поли-N-винилпирролидон с боковыми аминокислотными группами. Синтез и применение в медико-биологических областях*, Автореферат диссертации, к.х.н., с. 27,Москва, 2010 (Z.B. Artikova. *Poli-N-*

- vinilpirrolidon s bokovimi aminokislotnumi qruppami. Sintez i primenenie v mediko-biologicheskix oblastyax, Avtoreferat dissertasii, k.x.n., s. 27, Moskva, 2010)
- 28. T. Durmaz, Ö. Özdemir, E. Bozkurt. *Antrasiklin kardiyotoksisitesi*, Türk Girişimsel Kardiotoksisitesi, Vol. 13, No 1, p. 25-34, 2009
  - 29. R. Cirillo, G. Sacco, S. Venturella, J. Brightwell, A. Gia-chetti, S. Manzini. *Comparison of doxorubicin-and MEN 10755 induced long-term progressive cardiotoxicity in the rat*, Journal Cardiovasc. Pharmacology, Vol. 35, No 1, p. 100-108, 2000
  - 30. B. Yang, H. Jia, X. Wang, S. Chen, X. Zhang, R. Zhuo, J. Feng. *Antitumor efficacy of a novel CLA-PTX microemulsion against brain tumors: in vitro and in vivo findings*, Advanced Healthcare Materials, Vol. 3, p. 596-608, 2014
  - 31. A. Gabizon, A. Dagan, D. Goren, F. Z. Barenholz. *Liposomes as in vivo carriers of adriamycin: reduced cardiac uptake and preserved antitumor activity*, Cancer Research, Vol. 42, No 11, p. 4734-4739, 1992
  - 32. E. Pereverzeva, I. Treschalin, D. Bodyagin et al. *Influence of the formulation on the tolerance of nanoparticle-bound doxorubicin in healthy rats: Focus on cardio- and testicular toxicity*, International Journal of Pharmaceutics, Vol. 337, No 2, p. 346-356, 2007
  - 33. Ş.Z. Tapdıqov, N.A. Zeynalov, Z.M. Əliyeva. Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi, Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı. "Tripsinin daşınması üçün poli-N-vinilpirrolidon əsaslı hidrogel", Bakı, 2009, ss. 124
  - 34. Ş.Z. Tapdıqov. *Poli-N-vinilpirrolidon əsaslı hidrogelin bir sıra metallar və tripsin ilə komplekslərinin quruluşlarının tədqiqi*, Azərbaycan Kimya jurnalı, № 4, s. 129-133, 2010
  - 35. L.S. Tikhonova, T.I. Samedov, V. Galkin, V.V. Babkov, K.A. Makarov, A.G. Efimov. *Immobilization of antibiotics on a titanium surface*, Antibiotic a Khimioterapy, Vol. 35, No 1, p. 27-30, 1990
  - 36. S.M. Məmmədova, Ş.Z. Tapdıqov, S.F. Hümbətova, S.F. Səfərəliyeva, M.X. Həsənova, N.A. Zeynalov. *Poliakril turşusu əsaslı hidrogels doksorubisinin immobilizə olunması və şışma qabiliyyətinin öyrənilməsi*, Kimya Problemləri Jurnalı, Vol. 14, № 4, s. 377-385, 2016
  - 37. S.M. Mammadova, Sh.Z. Tapdigov, S.F. Humbatova, S.A. Aliyeva, N.A. Zeynalov, Ch.A. Soltanov, A.A. Cavadzadeh. *Synthesis, structure and swelling properties of hydrogels based on polyacrylic acid*, Asian Journal of Chemistry, Vol. 29, No 3, p. 576-580, 2017

IOT 547.592.661.7

## ACYLATION REACTIONS OF *p*-(3-METHYLCYCLOHEXYL) PHENOL WITH BENZOYL CHLORIDE IN NANOCATALYTIC SYSTEM

HAYDARLI G.Z.

Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G.Mamedaliyev of Azerbaijan National Academy of Science

Baku/Azerbaijan

*heyderligunay6@gmail.com*

### ABSTRACT

The article considers the synthesis of 2-hydroxy-5-(3-methylcyclohexyl) benzophenone by the interaction of *p*-(3-methylcyclohexyl) phenol with benzoyl chloride obtained from the catalytic cycloalkylation of phenol with 3-methylcyclohexene. The acylation reaction differs from other known processes by using nano-sized (70-75 Å) ZnCl<sub>2</sub>. As a result of acylation reaction is studied the effect of kinetic parameters (temperature, reaction time and molar ratio of initial components) on the yield of the target products. As a result of the studies, it has been established, that the yield of the target products amounts to 63.4% under the found optimal conditions – 140°C of temperature, 40 min. of reaction time, 1:2 molar ratio of *p*-(3-methylcyclohexyl)phenol to benzoyl chloride. The structures and physical and chemical properties of the synthesized 2-hydroxy-5-(3-methylcyclohexyl) benzophenones have been confirmed by the methods of IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies.

**Keywords:** *p*-(3-methylcyclohexyl)phenol, benzoyl chloride, nanocatalyst, acylation, 2-hydroxy-5-(3-methylcyclohexyl)benzophenone

### *p*-(3-METİLTSİKLOHEKSİL)FENOLUN BENZOİL XLORİDLƏ NANO-KATALİTİK SİSTEMDƏ ASİLLƏŞMƏ REAKSİYALARI

### XÜLASƏ

Təqdim olunan məqalədə fenolun 3-metiltsikloheksenlə katalitik tsikloalkilləşməsindən alınmış *p*-(3-metiltsikloheksil)fenolun benzoil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)benzofenonun alınmasından bəhs olunur. Asilləşmə reaksiyasının həyata keçirilməsi üçün istifadə olunan məlum katalizatorlardan fərqli olaraq nano-ölçüyə (70-75 Å) gətirilmiş ZnCl<sub>2</sub>-dən istifadə olunmuşdur. Asilləşmə reaksiyası nəticəsində məqsədli məhsulun çıxımına temperaturun, reaksiya müddətinin və ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin təsiri araşdırılmışdır. Tədqiqat nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, *p*-(3-metiltsikloheksil)-fenolun benzoil xloridlə nano-struktur quruluşuna gətirilmiş sink xlorid katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyasının aşağıda göstərilən şəraitində: temperatur 140°C, reaksiyanın müddəti 40 dəq, *p*-tsikloalkifenolun benzoilxloridə 1:2 mol nisbətində məqsədli məhsulun götürülen *p*-(3-metiltsikloheksil)-fenola görə çıxımı 63.4% olur. Sintez olunmuş 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun kimyəvi quruluşu İQ, NMR spektroskopiya üsulları ilə sübuta yetirilmiş və fiziki-kimyəvi xassələri tayin edilmişdir.

**Açar sözlər:** *p*-(3-metiltsikloheksil)fenol, benzoil xlorid, nano-katalitik sistem, asilləşmə, 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)benzofenon

### РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ *n*-(3-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)ФЕНОЛА БЕНЗОИЛ ХЛОРИДОМ В НАНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

### РЕЗЮМЕ

В статье приведены результаты реакций получения 2-гидрокси-5(3-метилциклогексил)бензофенона, в результате взаимодействия бензоилхлорида *n*-(3-метилциклогексил)фенола, полученных на основе катализического циклоалкилирования фенола 3-метилциклогексеном. Для осуществления реакции ацилирования в отличие от известных катализаторов, был использован наноразмерный ZnCl<sub>2</sub> (70-75 Å). Исследованы влияния температуры, продолжительности реакции и мольного соотношения исходных компонентов на выход целевого продукта реакции ацилирования. В результате исследований реакции ацилирования *n*-(3-метилциклогексил)фенола бензоилхлоридом в присутствии наноструктурированного хлорида цинка, были най-

дены оптимальные условия (температура 120°C, продолжительность реакции 40 мин, мольного соотношения *n*-циклоалкилфенола к бензоилхлориду 1:2), при которых выход целевого продукта составил 63.4% по взято-му *n*-(3-метилциклогексил)фенолу. Структура синтезированного 2-гидрокси-5(3-метилциклогексил)бензофе-нона была подтверждена методами ИК-, ЯМР-спектроскопией, определены физико-химические показатели.

**Ключевые слова:** *n*-(3-метилциклогексил)фенол, бензоилхлорид, нанокатализитическая система, ацилирование, 2-гидрокси-5(3-метилциклогексил)бензофенон

## Giriş

Alkilfenollar və onların müxtəlif quruluşa malik törəmələri neft-kimya sənayesində ən geniş tətbiq sahəsinə malik birləşmələrdir. Alkilfenolların polifunksional xassələrə malik olması tədqiqatçıların xüsuysi marağına səbəb olmuşdur [1-4]. Belə ki, onlar polimerlərin rəngini dəyişmir, işığın, havanın oksigeninin, temperaturun təsirinə davamlıdır. Bu tip müsbət göstəriciləri nəzərə alaraq əsasən alkilfenollar əsasında xüsusi xassələrə malik benzofenonlar sintez olunmuşdur.

Aromatik birləşmələrin Fridel-Krafts üsulu ilə asilləşməsi aril ketonların ən səmərəli sintez üsullarından biridir. Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyasında aromatik birləşmələr turş katalizatorların iştirakı ilə asilləşdirici maddələrlə elektrofil əvəzetmə reaksiyasına girir və keton məhsullarının kompleks əmələ gəlməsinə səbəb olur [5-12].

Təqdim olunan məqalədə *p*-(3-metilsikloheksil)fenolun benzoil xlorid ilə nanoölçülü ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları əsasında 2-hidroksi-5(3-metilsikloheksil)benzofenonun sintezindən, müxtəlif kinetik amillərin (temperatur, vaxt və ilkin komponentlərin mol nisbətləri) məqsədli məhsulun çıxımına təsirinin araşdırılmasından bəhs olunur.

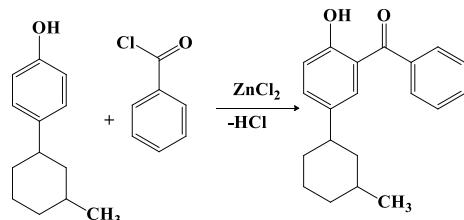
## Təcrübi hissə

Tədqiqatın aparılmasında katalizator kimi Luis turşusu olan nano-ölçülü ZnCl<sub>2</sub> asilləşdirici reagent kimi benzoil xloriddən və *p*-(3-metilsikloheksil)fenoldan istifadə edilmişdir. *p*-(3-metilsikloheksil)fenol (AF) fenolun 3-metilsikloheksenlə KY-23, ortofosfat turşusu həpturmuş Seolit-Y katalizatorlarının iştirakı ilə tsikloalkilləşmə reaksiyasından alınır [4].

*p*-(3-metilsikloheksil)fenolun fiziki-kimyəvi xassələri: mol kütləsi – 190, qaynama temperaturu – 158-159°C (10mm c.st.), ərimə temperaturu – 91°C.

Benzoil xloridin fiziki-kimyəvi xassələri – mol kütləsi – 140.5, qaynama temperaturu – 192.7°C, ərimə temperaturu – -1°C.

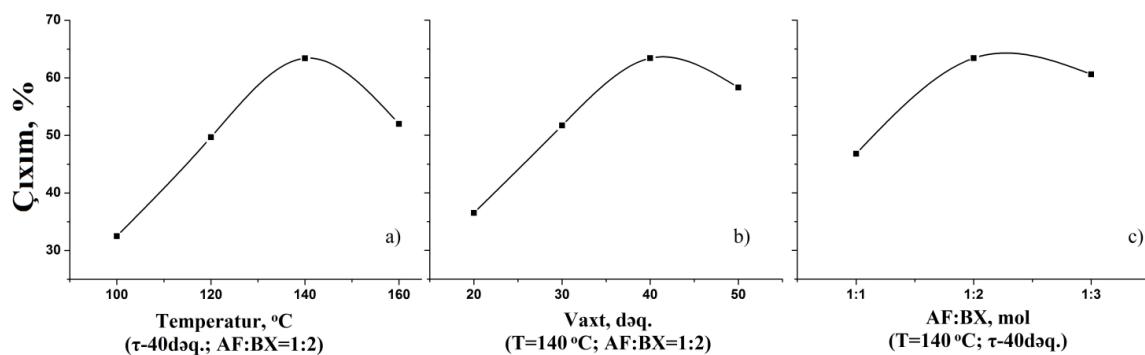
*p*-(3-Metilsikloheksil)fenolun benzoil xlorid ilə asilləşmə reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimidir:



*p*-(3-Metilsikloheksil)-fenolun benzoil xlorid ilə asilləşmə reaksiyası aşağıdakı üsul ilə aparılmışdır: 19.0q (0.1 mol) *p*-(3-metilsikloheksil)-fenol və 16.5 q (0.12 mol) nano-ölçüyü (70-75Å) gətirilmiş ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru kolbaya doldurulub qızdırılır. Temperatur 100°C-yə

çatdıqda qarışığın üzərinə damcı qıfından 28 q (0.2 mol) benzoil xlorid əlavə olunur. Benzoil xlorid əlavə olunub qurtardıqdan sonra 30 dəqiqə bu temperaturda qarışdırılır. Daha sonra reaksiyanın temperaturu 140°C-dək qaldırılır və qarışdırma yenidən daha 40 dəqiqə davam etdirilir. Reaksiya qurtardıqdan sonra qarışq 10%-li xlorid turşusu ilə yuyulu. Məqsədli məhsul aşağı təzyiqdə qovulub rektifikasiya olunduqdan sonra fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunur.

*p*-(3-Metiltsikloheksil)-fenolun benzoil xlorid ile katalitik asilləşmə reaksiyalarının nəticələri şəkil 1-də verilmişdir.

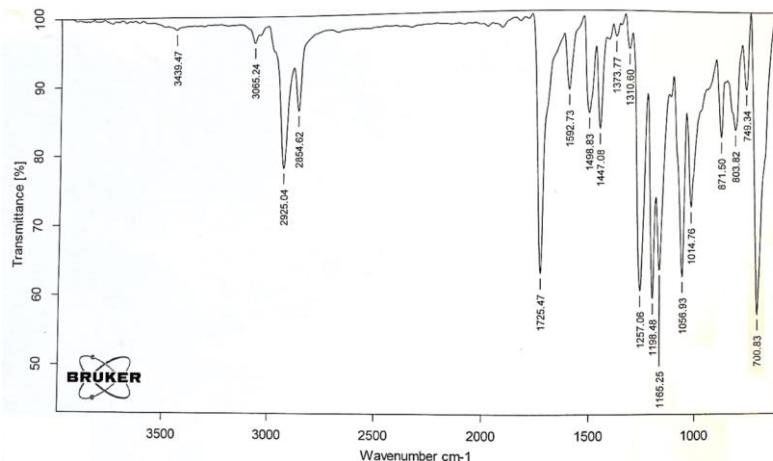


**Şəkil 1.** 2-Hidroksi-5-(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun çıxımının temperaturdan (a), vaxtdan (b) və mol nisbətlərindən (c) asılılıq əyriləri

Şəkil 1-dən görünür ki, asilləşmə reaksiyasının temperaturunun 100-dən 140°C-dək artırırdıqda məqsədli məhsulun çıxımı 32.5-dən 63.4%-ə qədər artmış olur. Reaksiya temperaturunun 150-160 °C-ə qaldırıldığda məqsədli məhsulun çıxımı aşağı düşməyə başlayır və alınmış tsikloalkilbenzofenonun çıxımı 59.7-52.0% olur. Məqsədli məhsulun çıxımına ilkin komponentlərin görüşmə müddətinin də təsiri böyükdür. Belə ki, reaksiya müddətinin 20 dəqiqə olduğu halda məqsədli məhsulun çıxımı 36.5%, vaxtn 40 dəqiqəyədək artırılması ilə məqsədli məhsulun çıxımı 63.4% olur; reaksiya komponentlərinin görüşmə müddətinin artırılması ilə çıxım 59.2% -dək aşağı düşür. İlkin xammalların reaksiya zonasında çox qalması ilə məqsədli məhsulun çıxımının aşağı düşməsi reaksiya nəticəsində arzu olunmaz məhsulların alınması ilə izah olunur. Şəkildən görünür ki, *p*-(3-metilsikloheksil)-fenolun benzoil xloridə 1:2 mol nisbətində məqsədli məhsulun çıxımı ilkin komponentlərin qarışığının digər mol nisbətlərinə görə daha yüksək olur.

Beləliklə, *p*-(3-metiltsikloheksil)-fenolun BX ilə nanoölçülü ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyasının aparılması üçün səmərəli şərait tapılmışdır: temperaturun 140°C, reaksiya müddətinin 30 dəqiqə qiymətində, AF-un BX-ə 1:2 mol nisbətində 2-hidroksi-5-(3-metiltsikloheksil)benzofenonun çıxımı götürülən *p*-(3-metiltsikloheksil)-fenola görə 63.4% olmuşdur.

Məqsədli məhsul qovulub ayrıldıqdan sonra onun  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektrləri çekilib kimyəvi quruluşları və fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir. Nümunə üçün 2-Hidroksi-5-(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun  $^1\text{H}$ -spektroskopiya analiz nəticələri verilmişdir.



Şəkil 2. 2-Hidroksi-5-(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun İQ-spektri

Cədvəl 1. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun İQ-spektroskopiya analizinin nəticələri

Sıgnallar, sm <sup>-1</sup>	Struktur formulunda yeri
803, 871, 1592	1,2,4 əvəz olunmuş benzol nüvəsi
700, 749	naften həlqəsindəki C-H rabitəsi
936, 1024	naften həlqəsindəki C-H rabitəsi
1198, 3439	fenolun OH qrupunun deformasiya və valent rəqsləri
1232, 1260	C-O rabitəsi
1165	benzol nüvəsi
1257	aromatik keton
1725	C=O qrupu
3065	-HC=CH- qrupunun C-H rabitəsi

2-Hidroksi-5-(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi 2 sayılı cədvəldə verilir:

Cədvəl 2. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi

Struktur formulu	Empirik formulu	Mol kütləsi	Tqayn. °C/ 10 mm. c.st.	Ərimə temp., °C	Element tərkibi, %			
					Hesabl.		Tapılıb	
					C	H	C	H
	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	294	172-174	76	81.6	7.5	80.8	7.1

p-(3-metiltsikloheksil)fenolun nanoölçülü ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında benzoil xlorid ilə asilləşmə reaksiyasından alınmış 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun İQ və NMR spektrləri onun kimyəvi quruluşunun təsdiq olunduğunu göstərir; maddənin hesablanmış və tapılmış element tərkibləri uyğun gəlir.

## Nəticə

*p*-(3-metiltsikloheksil)fenolun nanoölçülü ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında benzoil xlorid ilə asilləşmə reaksiyalarına müxtəlif kinetik parametrlərin (temperatur, vaxt, ilkin komponentlərin mol nisbətləri) məqsədli məhsulun çıxımına təsiri araşdırılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, 140°C temperaturda, 40 dəqiqə müddətində, AF-un BX-ə 1:2 mol nisbətində məqsədli məhsulun-2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)-benzofenonun götürülən *p*-(3-metiltsikloheksil)-fenola görə çıxımı 63.5% olmuşdur.

## ƏDƏBİYYAT

1. *Məqalə:* Nagieva, M.B. Циклоалкилирование фенола метиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии фосфорсодержащего цеолита / М.В. Нагиева, З.З. Агамалиев, А.М. Мамедов [и др.] // Мир нефтепродуктов, – Москва: – 2018. № 9, – с.21-26.
2. *Məqalə:* Mamedov, A.P. Влияние фотооблучения и ингибиторов на основе фосфита на хемилюминесценцию дизельного топлива / А.П. Мамедов, Ч.К. Расулов, М.В. Нагиева [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2018. № 9, – с.26-30.
3. *Məqalə:* Əzimova R.K., Zeynalova L.B., Əzizova A.H., Rəsulov Ç.Q. Fenolun beş və altıhəlqəli tsiklenlərlə katalitik alkilləşmə reaksiyalarının bəzi xüsusiyyətləri // Azərbaycan kimya jurnalı, 2008, №2, s.63-66
4. *Məqalə:* Abbasov V.M., Ch.K. Rasulov, V.H.Mirzoyev, Z.Z.Agamaliyev Selective catalytic alkylation and cycloalkylation of phenol with alkyl- and alkenylcyclohexenes, Processes of Petrochemistry and oil refining, 2017, № 4, p.44-50
5. *Məqalə:* Durán-Peña, M. J., Botubol-Ares, J. M., Hanson, J. R., Hernández-Galán, R., & Collado, I. G. Efficient O-Acylation of Alcohols and Phenol Using Cp<sub>2</sub>TiCl as a Reaction Promoter // European Journal of Organic Chemistry, - 2016. №21, p.3584–3591
6. *Məqalə:* Lu, S., Poh, S. B., Rong, Z.-Q., & Zhao, Y. NHC-Catalyzed Atroposelective Acylation of Phenols: Access to Enantiopure NOBIN Analogs by Desymmetrization//Organic Letters, 2019, vol. 21, №15, p.6169–6172 doi:10.1021/acs.orglett.9b02425
7. *Məqalə:* Hu, J., Adogla, E. A., Ju, Y., Fan, D., & Wang, Q. Copper-catalyzed ortho-acylation of phenols with aryl aldehydes and its application in one-step preparation of xanthones // Chemical Communications, - 2012, №48, p.11256-11258
8. *Məqalə:* Al-Janabi, K. W. S., Alazawi, F. N., Mohammed, M. I., Kadhum, A. A. H., & Mohamad, A. B. Direct Acetylation and Determination of Chlorophenols in Aqueous Samples by Gas Chromatography Coupled with an Electron-Capture Detector // Journal of Chromatographic Science, - 2012, №50, 564–568
9. *Məqalə:* Tachrim, Z., Wang, L., Murai, Y., Yoshida, T., Kurokawa, N., Ohashi, F., Hashimoto, M. Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions // Catalysts, - 2017, №7, p. 12-40
10. *Məqalə:* Wakeham, R. J., Taylor, J. E., Bull, S. D., Morris, J. A., & Williams, J. M. J. Iodide as an Activating Agent for Acid Chlorides in Acylation Reactions // Organic Letters, - 2013, №3, vol.15, p.702–705.
11. *Məqalə:* Mosstafa Kazemi, Mohammad Soleiman-Beigi, Tetra-N-Butyl Ammonium Hydroxide as Highly Efficient for the Acylation of Alcohols, Phenols and Thiols // Organic Chem Curr Res, -2013, vol.2, №2, p.119-125
12. *Məqalə:* Chalishkan M.M., Rasulov Ch.Q. Acylation reactions of 4(2-(3-methylcyclohex-3-en-1-yl)propan-2-yl)-phenol with KY-23 catalyst // Journal of Qafqaz University, 2014, vol.2, №1, p.68-72

УДК 543.211

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ(II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ 1-(1- (МЕТИЛАМИНО) ПРОПАН-2-ИЛ) ТИОКАРБАМИД

**С.З. ГАМИДОВ**

Бакинский Государственный Университет

*sahil\_chem@mail.ru***РЕЗЮМЕ**

Модификацией сополимера малеинового ангидрида со стиролом аминами был синтезирован хелатообразующий сорбент, содержащий фрагменты 1- (метиламино) пропан-2-ил тиомочевины. Были исследованы сорбционные условия кадмия(II) с этим сорбентом. Результаты исследования показали, что максимальная сорбция наблюдается при pH 6. Также было исследовано влияние различных кислот на десорбцию кадмия(II) из сорбента. Разработанная методика для определения кадмия(II) была применена для определения этого иона в морской воде путем концентрирования.

**Ключевые слова:** сорбент, сорбция, концентрирование, ион кадмия(II).

**ТƏRKİBİNDƏ 1-(1-(METİLAMİNO) PROPAN-2-İL) TİOKARBAMİD FRAQMENTİ SAXLAYAN  
SORBENTLƏ KADMİUM(II) İONUNUN TƏBİİ SULARDA QATILAŞDIRILARAQ TƏYİNİ  
XÜLASƏ**

Malein anhidridi-stirol sopolimeri modifikasiya edilərək tərkibində 1-(1-(metilamino) propan-2-il) tiokarbamid fragmenti saxlayan xelatəmələgətirici sorbent sintez edilmişdir. Bu sorbentlə kadmium(II) ionunun sorbsiya şəraiti tədqiq edilmişdir. Tədqiqatın nəticəsi göstərir ki, maksimal sorbsiya pH 6-da müşahidə olunur. Həmçinin sorbentdən kadmium(II) ionunun desorbsiyasına müxtəlif turşuların təsiri tədqiq edilmişdir. Kadmium(II) ionunun təyini üçün işlənilmiş metodika bu ionun dəniz suyunda qatlaşdırılaraq təyini üçün tətbiq edilmişdir.

**Açar sözlər:** sorbent, sorbsiya, qatlaşdırma, kadmium(II) ionu

**DETERMINATION OF CADMIUM(II) IN NATURAL WATERS AFTER CONCENTRATION WITH A  
SORBENT CONTAINING FRAGMENTS OF 1- (1- (METHYLAMINO) PROPAN-2-İL) THIOPROCARBAMIDE**  
**ABSTRACT**

A chelating sorbent containing fragments of 1- (1- (methylamino) propan-2-yl) thiourea was synthesized by modifying a copolymer of maleic anhydride with styrene with amines. The sorption conditions of cadmium (II) with this sorbent were investigated. The results of the study showed that the maximum sorption is observed at pH 6. The effect of various acids on the desorption of cadmium (II) from the sorbent was also investigated. The developed method for the determination of cadmium (II) was applied to the determination of this ion in seawater by concentration.

**Key words:** sorbent, sorption, concentration, cadmium(II) ion.

## ВВЕДЕНИЕ

Тяжелый металл, такой как кадмий, попадающий в окружающую среду в результате антропогенной деятельности человека, является опасным загрязнителем природы. Для отделения этого металла из различных природных и промышленных объектов используют спектрофотометрические [1, 2], хроматографические [3], сорбционные [4] методы. Основные методики определения ионов не всегда удовлетворяют современные

требования по пределу обнаружения и требуют их отделения от сопутствующих элементов. Для повышения чувствительности перспективны комбинированные методы, включающие предварительное концентрирование. Комбинированные методы, сочетают в одном приеме тестирование на присутствие кадмия(II) по образованию окрашенных соединений, и их концентрирование на различных сорбентах. С этой целью в последнее время широко применяют сорбционно-фотометрические методы, особенно с использованием полимерных хелатообразующих сорбентов [5-7].

В развитие этих работ предложена новая избирательная, и простая методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств кадмия(II) в морской воде. В связи с этим был применен полимерный хелатообразующий сорбент, содержащий фрагменты 1- (1- (метиламино) пропан-2-ил) тиомочевины.

## **МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ**

Растворы и реагенты. Реактивы использованные в работе имели квалификацию х.ч. Раствор кадмия(II) (0,01 М) готовили растворением в дистиллиированной воде точной навески  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [8]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор KCl.

В качестве твердой фазы использовали сорбент, содержащий фрагменты 1- (1- (метиламино) пропан-2-ил) тиомочевины. Сорбент синтезировали по методике [9]. Для применения в анализе гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0,14 мм).

Аппаратура. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере PHS-25. Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК 2 ( $l=1\text{ см}$ ).

Методика эксперимента. Сорбцию изучали в статических условиях. При изучении сорбции кадмия(II) в статических условиях в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор металла, добавляли аммиачно-ацетатный буферный раствор для создания необходимой кислотности до объема 25 мл. Вносили 0,05 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и оставляли на 3,5 ч., затем раствор декантировали.

Разработанная схема предусматривает использование различных методов конечного определения кадмия(II). В этой работе был применен спектрофотометрический метод. Концентрация кадмия(II) рассчитана с использованием градуировочного графика, полученные результаты обработаны статистически [10, 11].

## **ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВЫВОДОВ**

Влияние pH на сорбцию. Было изучено влияние pH на концентрирование кадмия(II) хелатообразующим сорбентом в диапазоне pH 1-10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при pH 6.

Сорбционную способность сорбента исследуют в статических условиях. К 50 мг сорбента добавляют 2 мл 0,01 М раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и оставляют в буферной среде при pH=1-8. Смесь отфильтровывают и измеряют оптическую плотность при оптимальной длине волны. Количество поглощённого кадмия(II) в растворе находят на

основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывают, соответственно, количество сорбированных ионов кадмия(II). Полученные результаты при различных значениях pH приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Влияние pH-а водной среды на сорбцию кадмия(II)

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
CE, мг/г	78.45	126.15	189.53	285.44	433.50	508.18	311.87	293.25

Все дальнейшие исследования проводили при pH 6 (рис.1).

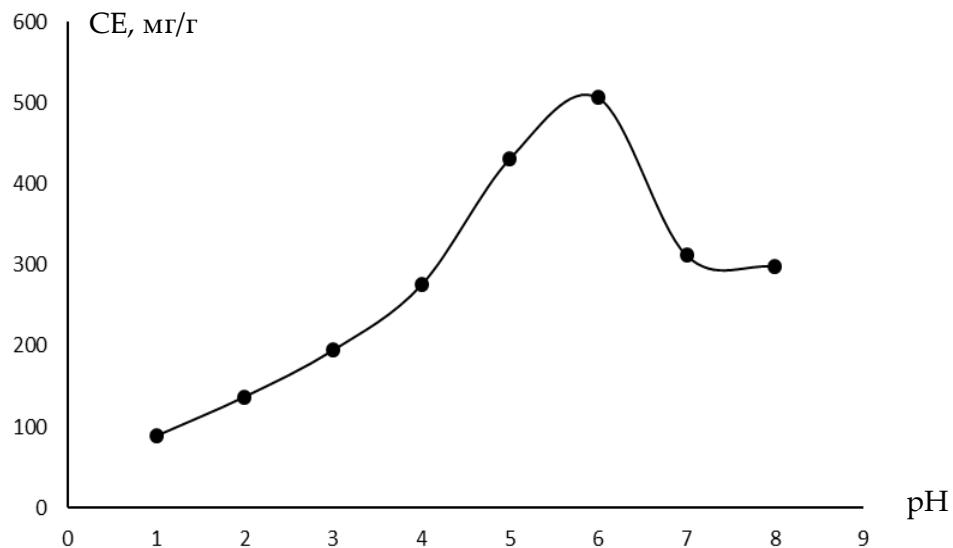


Рис 1. Влияние pH среды на сорбцию кадмия:  $m_{\text{сопо}}=50 \text{ мг}$ ,  $V_0=20 \text{ мл}$ ,  $C=6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

Влияние ионной силы раствора изучено фотометрическим методом. Кадмий(II) сорбировали из растворов, с ионной силой 0,1-1,4. Полученные данные представлены на рис. 2. Видно значительное уменьшение сорбции металла из растворов с ионной силой более 0,8.

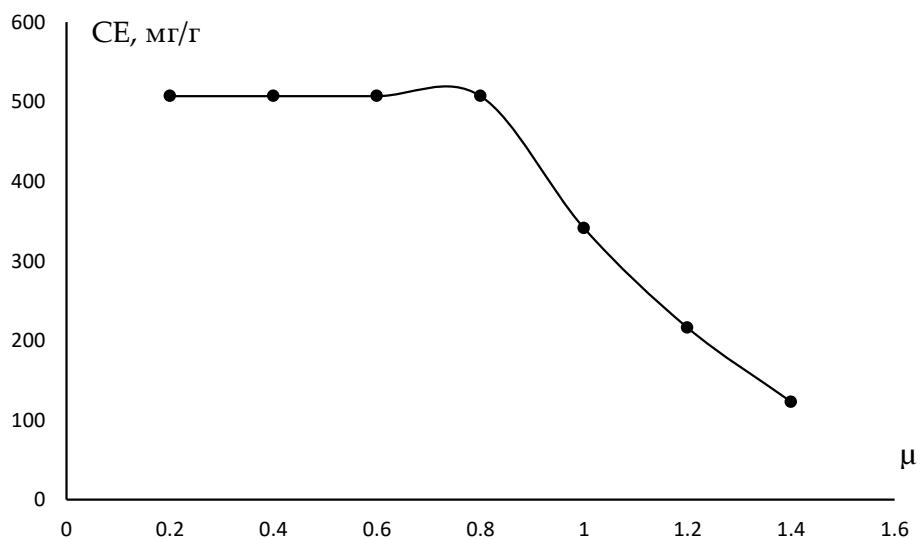


Рис. 2. Влияние ионной силы раствора на сорбцию кадмия(II) при оптимальном pH 6.

Влияние концентрации кадмия(II) на процесс сорбции. С увеличением концентрации кадмия(II) в растворе увеличивается его сорбция и при концентрации  $6 \cdot 10^{-3}$  М становится максимальной (рН 6,  $C_{Cd^{2+}} = 6 \cdot 10^{-3}$  М,  $V_{об} = 25$  мл,  $t_{сорб} = 0,05$  г, сорбционная емкость=507 мг/г) (рис. 3).

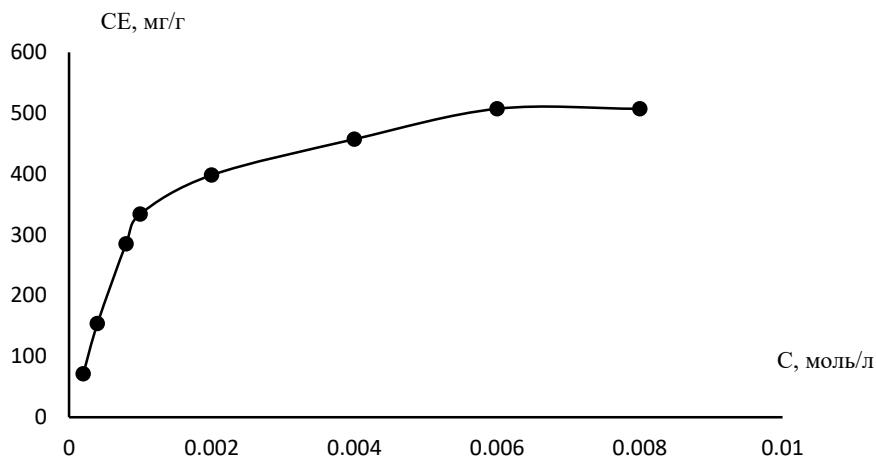


Рис 3. Изотерма сорбции кадмия(II) с полученным сорбентом.  $m_{сорб} = 50$  мг,  $V = 20$  мл, рН = 6.

Исследована возможность и определены условия десорбции кадмия(II) разными минеральными кислотами после концентрирования на предлагаемом сорбенте ( $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) (табл. 2).

Таблица 2. Влияние концентрации кислот на десорбцию кадмия(II)

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
HCl	0,5	74
	1,5	77
	2,0	82
$HClO_4$	0,5	85
	1,0	93
	2,0	97
$HNO_3$	0,5	77
	1,0	81
	2,0	89
$H_2SO_4$	0,5	79
	1,5	85
	2,0	87

Из таблицы видно, что кадмий(II) количественно десорбируется 2 М  $HClO_4$ . Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

Разработанный метод применен для определения микроколичеств кадмия(II) в морской воде (побережье поселка Говсан, Азербайджан) с предварительным концентрированием.

**Методика.** 100 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводят до нужного значения рН добавлением  $HNO_3$  и переводят в колбу с сорбентом. Оставляют на 3,5 часа. Сорбированные ионы металлов элюируют 10 мл 2 М  $HClO_4$ . В элюате концентрацию

кадмия(II) определяют фотометрическим методом. (табл. 4). Правильность методики проверяли методом «введено - найдено».

**Таблица 4.** Результаты анализа образцов морской воды (объем пробы 100 мл;  $t_{\text{сорб.}}=100$  мг;  $P=0,95$ ;  $n=5$ )

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
-	26,315±0,618
10	36,015±0,718
20	45,986±0,815

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования матрицы сополимера малеинового ангидрида-стирола, модифицированной 1-(1-(метиламино) пропан-2-ил) тиомочевиной, для сорбционно-фотометрического определения кадмия(II). Сорбент, примененный для определения микроколичеств кадмия(II), обладает более высокими сорбционными свойствами по сравнению с известными в литературе [12-15]. Его можно повторно использовать после регенерации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Alaa S. Amin. Spectrophotometric determination of cadmium using thiazolylazo chromogenic reagents in the presence of Triton X-100: application in environmental samples // Analytical Letters, 34(1), 163–176 (2001).
2. B. Natesh Kumar, S. Himagirish Kumar, G.G. Redhi, N.V.V. Jyothi. Spectrophotometric determination of cadmium(II) in water and soil samples using schiff's bases // Asian Journal of Chemistry; Vol. 28, No. 8 (2016), 1861-1866.
3. Guangyu Yang, Qiufen Hua, Zhangjie Huang, Jiayuan Yina. Study on the Determination of Lead, Cadmium, Mercury, Nickel and Zinc by a Rapid Column High-Performance Liquid Chromatography // J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, No. 6A, 1154-1159, 2005
4. Paripurnanda Loganathan, Saravanamuthu Vigneswaran, Jaya Kandasamy, Ravi Naidu. Cadmium Sorption and Desorption in Soils:A Review // Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42:489–533, 2012
5. Эльчин Алиев, Фидан Бахманова, Сахиль Гамидов, Фамиль Чырагов, Концентрирование свинца(II) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты метафенилендиамина, Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 10(1), 2020, 107-113.
6. E.H. Aliyev, F.N. Bahmanova, S.Z. Hamidov, F.M. Chiragov. Separation of cadmium by chelating po-limer sorbents and applying preconcen-tration // Azerbaijan Chemical Journal № 3 2019, p.48-51
7. Р.А.Алиева, Г.Г.Назарова, Ф.Н.Бахманова, С.З.Гамидов, Ф.М.Чырагов. Концентрирование и определение кадмия хелатообразующими моди-фицированными сорбентами // Вестник БУ, Серия естественные науки, 2015, №4, с. 5-11.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 261 с.
9. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Гамидов С.З. Сорбционное исследование меди (II) полимерным сорбентом // Журн. Химические проблемы. 2006, № 4, с. 161-163
10. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.
11. Е.Ю.Шачнева, О.А.Поляков. Сорбционно-фотометрическое определение свинца и кадмия в промышленных объектах // Вестник Кемеровского государственного университета, 2015, № 2, с. 172-175.
12. Magalhaes P.P., Oliveira F.A., Vieira M.F. and etc. Pre-concentration of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from fuel ethanol and natural water samples by sorption on p-aminobenzoic modified cellulose and subsequent flame AAS determination // Southern Brazilian Journal of Chemistry 2000, V.8. No 9, p. 113-124.

13. Gurnani V., Singh A.K., Venkataramani B. Cellulose based macromolecular chelator having pyrocatechol as an anchored ligand: synthesis and applications as metal extractant prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry // Talanta. 2003, V.61. No 6, p. 889-903.
14. Jorge S.L., Pinto F.R., Augusto A.L. and etc. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solution using exopolysaccharide and biomass produced by Colletotrichum sp. // Desalination and Water Treatment. 2013, Ahead of Print. DOI:10.1080/19443994.2013.833871
15. Huang F., Dang Z., Guo C. and etc.. Biosorption of Cd(II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil // Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces 2013, V.107, p. 11-18.  
DOI:10.1016/j.colsurfb.2013.01.062

УДК 678.686.632

## МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

БАЙРАМОВА С.Т.

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,  
AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20  
*bayramova.samira.t@gmail.com*

### РЕЗЮМЕ

В представленной статье приведен обзор известных литературных данных по модификации фенолформальдегидного олигомера который является одним из промышленно вырабатываемом полимерным материалом нашедшим применение в качестве связующего в составе композиционных составов различного назначения. Анализ литературного материала показывает возможность модификации фенолформальдегидных олигомеров с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями с получением многофункциональных материалов с новым комплексом эксплуатационных свойств практическое назначения.

**Ключевые слова:** модификация, фенолформальдегидная смола, композиция, термостойкость, степень отверждения.

### MODIFICATION METHODS OF PHENOL-FORMALDEHYDE OLIGOMERS AND FIELDS OF APPLICATION ABSTRACT

The paper deals with the review of known literature materials on the modification of phenol-formaldehyde oligomer which is one of the industrially produced polymeric materials applied as a binder in the content of composites for various purposes. Analysis of literature shows the possibility of modifying phenol-formaldehyde oligomers with various low-molecular and high-molecular compounds to obtain polyfunctional materials with a new set of operational properties for practical purposes.

**Key words:** modification, phenol-formaldehyde resin, composition, heat resistance, degree of curing.

### FENOLFORMALDEHİD OLİQOMERİNİN MODİFİKASIYA ÜSULLARI VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

#### XÜLASƏ

Təqdim olunmuş məqalədə sənaye miqyasında istehsal olunan və müxtəlif təyinatlı kompozisiya materiallarının tərkibində bağlayıcı tərkib kimi geniş tətbiq tapmış fenoformaldehid oliqomerinin modifikasiyası üzrə ədəbiyyatda məlum olan üsullar haqqında məlumat verilmişdir. Toplanmış ədəbiyyat materiallarının təhlili fenolformaldehid oliqomerlərinin müxtəlif tərkib kiçik və ya yüksək molekullu birləşmələrlə modifikasiyasını həyata keçirməklə yeni, praktiki əhəmiyyət kəsb edən kompleks istismar xassələri ilə xarakterizə olunan çoxfunksiyalı materiallar alınmasının mümkün olduğunu göstərir.

**Açar sözlər:** modifikasiya, fenolformaldehid qatranı, kompozisiya, istiliyə davamlılıq, tikilmə dərəcəsi.

Современная техника немыслима без полимерных материалов. Однако их эксплуатационные характеристики не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам и модификация их а также получение на их основе композиционных материалов с целью улучшения присущих им комплекса физико-механических свойств является актуальным. Композиционные материалы на основе высокомолекулярных соединений нашли широкое применение в таких областях техники как авто-, судо-, приборостроение и эти материалы обеспечивают легкость переработки, позволяют снизить массу изделий, уменьшить материлоемкость, трудоемкость их изготовления и тем самым повышают конкурентоспособность.

Фенолформальдегидные олигомеры (ФФО), являются одним из промышленно вырабатываемым, важным полимерным материалом, который имеет обширную область применения в качестве связующего в составе композиционных материалов различного назначения. История этого олигомера уходит далеко до развития науки о полимерах и химии полимеров. Важным определяющим фактором возможности их универсального использования является наложенное производство в сочетании с простотой технологии синтеза и относительно низкой стоимостью, водо- и химстойкостью, а также легкостью переработки. Тем не менее, применение ФФО несколько ограничивается ввиду его низкой адгезии, механической прочности, токсичности, невозобновляемости и т.д.

С учетом возникшей и всевозрастающей экологической проблемы разработка технологийне вносящих вред окружающей среде и обеспечивающих производство высокоФункциональных материалов имеющих практическое значение является актуальной задачей химической промышленности. В этом аспекте представляет интерес модификация фенолформальдегидного олигомера и в данное время благодаря огромным усилиям многочисленных исследователей разрабатываются новые подходы к решению этой проблемы.

Модификация ФФО осуществляется, как низкомолекулярными, так и высокомолекулярными соединениями. Модифицированный фенолформальдегидный олигомер, обладающий повышенной клеющей способностью получено сополимеризацией фенола, формальдегида, мочевины и танина [1]. Показано, что прочность сцепления фанеры, склеенной полученной модифицированной смолой составляло 0,86 МПа. Термогравиметрическими анализом установлена высокая термостабильность по сравнению с немодифицированной исходной смолой, что позволило рекомендовать модифицированную смолу в качестве перспективного заместителя в некоторых аспектах деревообрабатывающей промышленности.

С использованием фенолформальдегидной смолы в качестве матрицы, а в качестве модифицирующих добавок кремния или карбида бора были получены новые высокотемпературные клеи [2]. Было установлено, что с подбором соотношений феноформальдегидной смолы и модифицирующих добавок можно синтезировать клей с достаточно высокой термостойкостью и адгезией. Модифицированная наночастицами оксида алюминия фенолформальдегидная смола характеризовалась высокой скоростью отверждения и прочностью, что обеспечивает перспективность их применения в деревообрабатывающей промышленности [3].

ФФО с улучшенными клеющими характеристиками синтезирована введением в состав до 40% масс неочищенной биомассы, обогащенного фенольной фракцией [4]. Исследовано, влияние количества вводимого в состав фенольной фракции на клеющие характеристики и установлена возможность частичной замены фенола с недорогим, неочищенным фенолом, полученным из лигноцеллюлозных отходов методами хроматографического и спектральных анализов определен химический состав модифицированной смолы.

Исследованием процесса отверждения фенолформальдегидной смолы фурфурол – ацетоновым мономером и получен продукт отличающийся высоким степнем отверждения [5, 6]. Рассчитана зависимость времени превращения исследуемых смол от температуры и показано, что указанный метод модификации отличается высокой скоростью, а также позволяет на 60 и 90% улучшить плотность шпивки.

Повышение термостойкости резольной и новолачной фенолформальдегидной смолы осуществлен методом добавления N-гидроксиметил/карбазола в смесь фенолформальдегида, или добавлением карбазола в фенол гидроксиметилацетоновой смеси, где гидроксиметильные производные ацетона служили донором формальдегида [7]. Модификация фенолформальдегидного олигомера было осуществлена также продлением высокотемпературной реакции взаимодействия фенола, карбазола и формальдегида. Полученные композиты показали переменные эффекты теплового сопротивления: модифицированный карбазолом резольная смола, содержащий 9моль% карбазола, обеспечивает увеличение термического сопротивления на 47°C по сравнению с немодифицированной смолой.

Модифицированные ФФО, нашедшие применение в качестве клея в производстве древесных плит, получали, также с использованием в качестве модифицирующего компонента – гидроксиметилированного щелочного лигнина из рисовой смолы [8]. Характеристику смолы полученной введением в состав от 20 до 50% мас модифицирующего компонента взамен фенола определяли по содержанию свободного формальдегида и твердого вещества, вязкости, pH, а также времени отверждения.

Пенопласты на основе новолачных фенолформальдегидных олигомеров нашли широкое применение в различных отраслях промышленности [9,10], в частности в качестве конструкционных материалов в составе композитов и изделий в машиностроении [11, 12]. Модифицированные пенопласты марок Tilen-A введением в состав оксибензиламина, эпоксиолигомеры, олигоэфира, пригодны для длительной работы в топливе, маслах ит.д. использовались в значительных масштабах [13]. Однако эти материалы не имели недостаточную прочность. Новолачная смола, марки СФ-0112 (ГОСТ 18694-80) модифицированная с использованием олигоэфиров марок ПЭГ-1500, ПЕГ- 4000, ПЕГ- 6000 (ТУ 2483-166-5757587-2000), а также эпокси производных олигоэфиров на основе лапроксидаL-603 (ТУ 2226-033-10488057-200), L-702 (ТУ 2226-335-10488057-97) и лапроксидаL-ДЕС-1 (ТУ 2225-374-10488057-2005) получены методом плавления смеси новолачной смолы с 2-15% мас указанных олигоэфиров или эпоксидов при 140-160°C с участием тексаметилентетрамина в качестве отвердителя отличаются низким показателем плавления и увеличением времени гелобразования что имеет очень важное практическое значение. Наблюдаемый эффект связан с межмолекулярным взаимодействием новолачных олигомеров и модифицирующего компонента, что подтвержден ИК-Фурье спектральным анализом [14].

Экологически безопасный клей на основе фенолформальдегидного олигомера получен путем смешивания смолы с щелочной жидкостью китайской ели [15]. Полученный композиционный клей характеризуется на 50% низким содержанием свободного формальдегида и фенола чем обычная ФФО и отличается экологичностью, превосходной водостойкостью при кипячении в течение 28 часов и обладает прочностью – 1,73 МПа.

Способ получения водостойкого ФФО с более низким содержанием свободного фенола и формальдегида с использованием в качестве модифицирующего компонента глутаральдегида описан в работе[16]. Реакция между фенолом и глутаральдегидом была подтверждена методом <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии.

Резольные феноформальдегидные олигомеры, модифицированные отходами биомассы – муки из коры грецкого ореха, красной ольхи, остатков фурфурола из кукурузного

початка характеризуются снижением поверхностного натяжения на 17-25% что вероятно является результатом высвобождения поверхностно-активных соединений, извлеченных из наполнителей в щелочной среде [17].

Поликонденсацией «*in situ*» фенола и формальдегида с магнитными кластерами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в водном растворе без поверхностно-активных веществ разработан сверхбыстрый, эффективный и легкий подход создания микросферы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/феноформальдегид [18]. Исследованием влияния количества подаваемого фенола, формальдегида, температуры реакции и времени микроволнового нагрева на морфологию и на размеры микросфер Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ФФС установлено, что феноформальдегидная оболочка равномерно покрывается кластерами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в течении 10 часов облучения. Полученные микросферы очень однородны по морфологии и толщина оболочки меняется в диапазоне 10-200 нм, хорошо диспергируемы в воде, этаноле, N,N – диметилформамида и ацетоне, что является определяющим для их дальнейшей функционализации и применения.

Экологически чистый связующий состав, на основе ФФО нашедший применение для холодной набивки алюминиевых электролизеров была синтезирована введением в состав смолы искусственного графита и электро-прокаленного антрацита в качестве наполнителя [19]. Полученные модифицированные составы охарактеризованы с использованием термогравиметрического анализа, газовой хроматографии, масс-спектроскопии, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии и показано, что эти материалы обладают такими превосходными физическими свойствами как низкое электрическое сопротивление, высокая прочность на сжатие и т.д.

Гели, на основе спиртного фенолформальдегидного полимера с дисперсными частицами в диапазоне от субмикрометра до микрометра нашли применения в качестве агента для достижения глубокого контроля профиля и улучшения нефтеотдачи [20]. Биосовместимые наночастицы монодисперсного фенолформальдегидного олигомера, синтезированного с использованием зеленого люминисцентного монодисперсного фенолформальдегидного полимера были использованы в качестве акцептора в процессе обнаружения ионов Cu<sup>2+</sup> методом оптических анализов [21].

Композиты с улучшенным показателем предела прочности, водостойкости получены на основе новалочной фенол-формальдегидной смолы с использованием в качестве наполнителя древесной частицы при массовых соотношениях смолы и наполнитель – 3:7; 5:5 и 7:3 [22]. Показано, что наиболее высокий показатель прочности наблюдается при равном весовом соотношении компонентов.

Связующего агента КН550 γ-аминопропилэпоксисиланомодифицированная низкомолекулярная смола, получена добавлением в стадии синтеза фенол-формальдегидного олигомера [23]. Показано, что введение в состав смолы указанного связующего компонента эффективно блокируя полярную фенольную гидроксильную группу способствует улучшению ее электроизоляционных свойств, уменьшает водопоглощение и увеличивает объемное сопротивление отверженной смолы. Смола, модифицированная добавлением 5% масс связующего агента в расчете на массу фенола характеризуется лучшими свойствами отверждения, превосходной объемной стойкостью и прочностью во влажных средах.

Как известно адгезионное связывание древесины с использованием фенол-формальдегидного олигомера является промышленно применяемым методом сцепления изде-

лий из древесины. С использованием метода солюбилизации в сочетании с двумерной  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР – спектроскопии характеризована химическая модификация полимеров после отверждения фенолформальдегидом в различные периоды приготовления [24]. Результаты исследований показали, что сильнощелочная смола при 140°C снижала частоту основной межузельной связи арилглицерол- $\beta$ -арилэфир на восемьдесят процентов в ранней деревесине и на двадцать процентов в поздней деревесине. Показано что, полученные результаты могут служить основой для развития прочности сцепления между kleem и древесиной.

Авторы [25] показали, что заменой фенолформальдегидной смолы и полимерных метилендифенилдиизоционатных смол частично (до 30%) соевой мукой при производстве инженерных древесных материалов можно достичь экономию затрат. Методом термогравиметрического анализа, инфракрасной и масс спектроскопии установлено, что химическая связь между соевой мукой и фенолформальдегидной смолой минимальна. Напротив, наблюдение значительных изменений наблюдаемые в термогравиметрических и спектрометрических исследованиях композиционного состава на основе полиметилендифенилдиизоционата говорит о протекание химической сшивки.

С целью повышения термической стабильности и механической прочности ФФО в качестве модификатора использован борная кислота, соли борных кислот и их аллиловые эфиры [26, 27].

Исследовано влияние фенолформальдегидной смолы на реологические свойства битума и определена подходящая дозировка добавки (2% вес), обеспечивающая наилучшие реологические и эксплуатационные свойства в жарком климате [28]. Результаты исследований модификации фенолформальдегидного олигомера добавлением диаллилфталата показали, что увеличение вводимого количества диаллилфталата способствует повышению модуля накопления и модуля потерь, снижению коэффициента потерь [29]. При количестве модификатора 2,5% от фенола температура отверждения композиции снизилась на 5°C.

Фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные силазаном получены методом взаимодействия различных количеств 1,3,5- trimetil-1',3',5' – тривинилциклогексилазана с фенолформальдегидной смолой. Для выбора подходящих условий пиролиза конверсию введение полимера проводили при 1450°C и 1650°C в атмосфере аргона и азота. Полученные материалы рекомендованы в качестве нового класса прекерамического полимера для высоко температурных применений [30]. Установлено, что атмосфера азота является более подходящей газовой атмосферой для получения желаемого материала с высоким выходом.

Фенол-формальдегидный олигомер синтезированный с добавлением неорганических компонентов при определенных соотношениях и степени полимеризации нашла применение для синтеза пористой бумаги стойкой к воздействию микроорганизмов [31].

В работе [32] приведены результаты исследований в области получения модифицированных фибрилл сизаля и волокна сизаля феноформальдегидных ламинатов для электроизоляции. Показано, что полученные композитные слоистые ламинаты, модифицированные введением в состав 40% масс указанных добавок, характеризуются увеличением прочности на изгиб на 78% и 23%, прочности на разрыв

на 73% и 25% и ударной вязкости на 174% и 44%. Диэлектрические свойства изделий увеличились на 14% и 9%. Эти ламинаты рекомендованы для прессовых плит, используемых при сборке трансформаторов, в качестве электроизоляционного материала и материала с высокой механической прочностью. Эти материалы рекомендованы также для использования в электротехнической и аэрокосмической промышленности.

Показано что, модификация феноформальдегидного олигомера фурановым олигомером обеспечивает более прочную и более жесткую kleевую линию в структуре древесно - стружечной плиты [33].

Эпоксидная смола как и фенолформальдегидная смола являются промышленно очень важными полимерными материалами, которые имеют обширные области применения. История обоих материалов началась до развития науки о полимерах и химии полимеров. Благодаря огромным усилием исследователей разрабатываются новые подходы синтеза высокопроизводительных материалов на их основе

Исследована физико-механические, адгезионные, термические, изоляционные и антикоррозионные свойства композитов на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных эпоксидной смолой с участием поливинилпирролидона [35]. Показано, что положительный эффект проявляется при концентрации поливинилпирролидона 0,5-1% мас%, эпоксидной смолы ЭД-20 -25-30% мас. в присутствии 1% N, N-диметиланилина. При этом адгезионная прочность клея на основе указанного состава увеличивается в четыре раза и составляет 5-6 МПа, ударная вязкость, статическая прочность при изгибе, твердость и удельное объемное электрическое сопротивление образцов увеличивается 1,5-2,5 раза и составляет 5-6 Дж/м<sup>2</sup>, 15-17 МПа, 350-420 МПа и (5,5-6,5) 011010 Ом·м соответственно.

Фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные эпоксидной смолой и поливинилпирролидоном, в отличие от исходной смолы отверженной уротропином характеризуются высоким показателем токситропии [36]. В частности, модифицированная указанным способом новолачная смола характеризуется улучшенными показателями токситропных характеристик, а также физико-механических свойств и термостабильности, улучшается технологичность эмали.

С целью получения термостойких фенолформальдегидных олигомеров отвечающих требованиям предъявляемых к деревянному полуэксплуатируемой при относительно высокой температуре и влажной среде модификацию осуществляли с использованием борной кислоты и биомасла [37]. Смола, полученная при концентрации 20% биомасла и 4% масс борной кислоты в расчете на фенол, характеризовалась пределом прочности при растяжении 3,15 МПа, относительным удлинением при разрыве 15,7% и прочностью сцепления - 1,12 МПа.

Фенолформальдегидные олигомеры, синтезированный с использованием натрия едкого в качестве катализатора и отличающиеся низким содержанием фенола и формальдегида, нашло применение в производстве песка с предварительным покрытием, обладающего превосходными эксплуатационными свойствами [38].

В работе [39] показана возможность регенерации и утилизация отходов фенолформальдегидной смолы путем применения их в качестве эффективного компонента в

составе полученного фенолформальдегида или триоксиметилена после измельчения в порошок микронного размера. Показана, что по мере увеличения концентрации или среднего размера частиц предел прочности при растяжении, ударная вязкость, плотность образцов уменьшается. Предел прочности и ударная вязкость правильно регенерированных образцов с использованием 20% масс отходов фенолформальдегидных смол составляло  $\geq 95\%$  показателей образцов полученных из чистой, основной партии смолы.

Фенолформальдегидные олигомеры широко применяются, также в производстве волокнистых полимерных композиционных материалов прочно занявших место в таких областях техники как авто-, судо- и приборостроение, что связано с удобством переработки, возможностью снижения массы изделий и снижения трудоемкости изготовления обеспечивающих повышение их конкурентоспособности. Преимущество применения фенолформальдегидных смол в качестве связующего в производстве волокнистых композиционных материалов определяется также возможностью изготовления полифабрикатов из органоволокнистых составов на его основе, которые сохраняют первичные технологические и эксплуатационные характеристики в течение 3-4 месяцев.

В работе [40] приведены результаты исследований по получению органопластик на основе фенолформальдегидной смолы армированной органическими волокнами, отличавшимися от типичных представителей высокими прочностными свойствами и показано, что композиции содержащие 60% мас армированные органические волокна характеризуются прочностными свойствами превышающими аналогичные показатели материала содержащего полисульфонамидные волокна в 1,76-2,5 раза.

Химический эффект фенолформальдегидных олигомеров в качестве связующего был исследован при изготовлении тормозной колодки с добавлением взамен асбеста порошка банановой кожуры и порошка кенафа [41]. Результаты показали, что с увеличением концентрации смолы от 5 до 30% мас прочность на сжатие, твердость, удельный вес полученных образцов увеличивается. Установлено что, образцы, содержащие 25% масс порошка банановой кожуры и 10 % кенафа, показывают превосходные результаты по механическим свойствам.

С целью оптимизации процесса горячего прессования древесно-адгезивных систем на месте, в частности древесных плит состоящих из деревянных адгезивов, склеенных kleевым слоем с использованием в качестве адгезива фенолформальдегидной смолы с разным молекулярно - массовым распределением подвергались динамико-механическому анализу [42]. Помимо этого, полученные сэндвич образцы с высоким содержанием смолы для изучения потери влаги были обернуты алюминиевой фольгой. Результаты показали, что составы с низким содержанием фенолформальдегидной смолы отверждаются медленнее чем составы с высоким содержанием смолы. Образцы обернутые алюминиевой фольгой также медленно подвергались отверждению, чем не обернутые.

Для повышения прочности и вязкости разрушения фенолформальдегидная смола была модифицирована добавлением керамического наполнителя и определено оптимальное количество наполнителя с точки зрения обрабатываемости, стоимости и производительности. Было установлено, что при количестве 20% масс наполнителя обеспечивается лучший баланс между легкостью и ударопрочностью композитного материала [43].

Реакцией фенольной группы фенолформальдегидного олигомера с пероксипроизводными эпоксидной смолы разработана методика синтеза модифицированного олигомера с лабильными перокси-связями в боковых ответвлениях. Модифицированные с реакционноспособным метакрилатными фрагментами или лабильными перокси-связями в боковых ответвлениях фенолформальдегидные смолы испытаны в качестве полимерного компонента битумно-полимерных смесей [44]. Полученные битумполимерные смеси, содержащие 1, 3,5 или 7 массовых частей модифицированной смолы на 100г нефтяного битума исследованы при 443, 463 или 483К в течение 0,5; 1,0 или 2,0 часа.

Как известно, в производстве фенолформальдегидных олигомеров, благодаря их структурному сходству лигнин исследован как многообещающая природная алтернатива нефтехимическому сырью. В работе [45] приведены результаты исследований физико-химической характеристики трех типов лигнина и было установлено, что лигнин крафт-сосновый по сравнению с лигнином содово-антрехинонового льна и этанол-водного раствора-дикого тамаринда лигнина является лучшим заменителем фенола в процессе синтеза лигнинфенолформальдегидных смол. Это как отмечено, по-видимому, связано с большим количеством активированных положений свободных колец, более высокой молекулярной массой и температурой термического разложения. Полученные результаты обоснованы проведенными анализами химической структуры методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, протонно-ядерной магнитно-резонансной спектроскопией –  $^1\text{H}$  ЯМР, определением молекулярной массы и молекулярно-массового распределения гель-проникающей хроматографией определением температуры стеклования и дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и температура разложении термогравиметрическим анализом (ТГА).

В работе [46] с целью определения взаимосвязи структуры и свойств лигнина, используемого для синтеза и применения лигнинфенолформальдегидной смолы исследованы два различных типа технического лигнина, полученные из кислой и щелочной органосольвовой варки бамбука. Чистота обоих лигнинов превышала 81,0% однако в лигнине, полученной в щелочной среде присутствуют значительно больше экстрактивных веществ, что сильно повлияло на синтез лигнин-фенолформальдегидной смолы и удаление этой фракции было необходимо до того, как материал можно было использовать.

Систематическими исследованиями было показано, что механические и физические характеристики однослойной композитной плиты, изготовленной из ненасыщенной фенолформальдегидной смолы и смеси частиц тростника и сосны при поддержании постоянными содержание смолы, время цикла прессования, содержание отвердителя и давление прессования определяется другой коэффициентом смешивания и объемной долей частиц [47].

В работе [48] сообщается об успешной инкапсуляции циперметрина, синтетического пиретроида, широко используемого в сельском хозяйстве в оболочке фенолформальдегида. Серия микрокапсул фенолформальдегида было приготовлена с различным процентом загрузки и различными скоростями перемешивания путем полимеризации «*in situ*». Скорость высвобождения циперметрина из полимерных микрокапсул рассчитывали с помощью УФ-спектроскопии, а также простым гравиметрическим методом. На основе проведенного цикла исследований авторами разработана стабильная, безопас-

ная и контролируемая формула выпуска легко разлагаемого, высокогорючего и травящего циперметрина.

Показано возможность применения гумина, побочного продукта процесса кислотного гидролиза биомассы в процессе синтеза модифицированных фенолформалдегидных kleevпосредством двухстадийного процесса [49]. На первой стадии получены щелочорастворимые продукты, состоящие в основном из фенолов, а на второ-стадии реакцией щелечорастворимых продуктов с фенолом и фенолформальдегидом получены гумин-фенолформальдегидный клей, который по комплексу физико-химических свойств (вязкость, прочность, pH, содержание свободного фенола и формальдегида, твердого вещества) соответствовал требованиям китайского национального стандарта GB/T 14732-2006.

С учетом важности структурных изменений происходящих при различных фазах старения, а также важности предсказывать и улучшить промышленные характеристики фенолформальдегидной смолы, применяемой в качестве связующего при литье металлов исследованы характеристики термического разложения коммерческого связующего на основе фенолформальдегидной смолы использованием обычного динамического термогравиметрического анализа TGA/DTG при различных скоростях нагрева : 5; 10; 20 и 30°C/мин при инертной атмосфере [50].

В последнее годы графеновые материалы благодаря своим исключительным термическим, механическим и электрическим свойствам привлекает большое внимание исследователей в качестве наполнителя в производстве композиционных материалов. В частности, оно нашла применение с целью модификации ряда свойств фенолформальдегидной смолы широко применяемого в качестве связующего в производстве композиционных материалов. Положительное влияние восстановленного оксида графена на матрицу, в частности фенолформальдегидную смолу исследован методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрическим анализом, сканирующей электронной микроскопией [51].

Композиты на основе феноформальдегидного олигомера с различным содержанием оксида графена [52] характеризуются повышенной теплопроводностью, хорошей электропроводностью, улучшенными механическими свойствами, а также термостойкостью, что по-видимому, обеспечивается благодаря высокой дисперсности оксида графена в феноформальдегидной матрице с межфазным взаимодействием с образованием гибрида.

В работе [53] описана модификация термореактивного низкомолекулярного фенолформальдегидного олигомера методом прямой сополимеризации с силановым связующим агентом блокируя фенольной гидроксил. Показано, что ФФО модифицированный введением в состав 5% масс модификатора в расчете на фенол демонстрирует лучшие свойства отверждения и превосходную объемную стойкость и прочность во влажных средах. В другой работе [54] приведены результаты исследований модификации, механические свойства полученных биокомпозитов Calotropis Gigantea Fiber/ФФС, введением в состав 25, 35 или 45% тонких волокон ареки. Показано, что полученные гибридные композиты могут использоваться в любом структурном применении вместо композитов на основе стекловолокна и фенолформальдегидной смолы.

Методы модификации фенолформальдегидной смолы с целью улучшения характеристик kleевых композиций, изготовленных на их основе, в частности для достижения

более низкой вязкости, более высокой жизнеспособности, увеличение прочности kleевого соединения, более высокой эластичности, теплостойкости, для снижения стоимости готового клея, а также для улучшения качества kleевых древесных материалов за счет снижения содержания токсичных веществ в клее описан в обзоре [55].

Известен способ модификации фенолформальдегидных смол фурановыми олигомерами на стадии смешения компонентов kleевой композиции[56]. С помощью ИК-спектроскопии было установлено увеличение прочности химических связей в макромолекулах отверженного связующего. Оценены прочностные свойства, водостойкость, огнестойкость и установлено, что древесные панели изготовленные на основе такого связующего, обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Проанализировано межфазное взаимодействие матрица и углерод –волокно, и его влияние на механические свойства композита на основе новолачной фенолформальдегидной смолы действующей в качестве матрицы, армированной дискретными углеродными волокнами [57]. Пиролиз композитного состава осуществлен при различных температурах в диапазоне 400-900°C и было обнаружено, что с повышением температуры пиролиза межфазное взаимодействие усиливалось.

С использованием в качестве kleя фенолформальдегидного олигомера изготовлены доски из куриных перьев, характеризующиеся достаточно высокой прочностью на растяжение -13, 23 МПа и прочностью на изгиб- 91,89 МПа [58].

Методами масс-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы термические и трибохимические процессы в фенолформальдегидном композите, армированном полиоксацизольными волокнами и модифицированной-мелкодисперсными частицами полиформальдегидного сополимера [59]. Установлено, что при термическом воздействии выделенный формальдегид способствует резкому снижению количества выделяющего фенола. При трении полиформальдегид проявляет бифункциональность. Он образует дискретную поверхность и тем самым обеспечивает снижение коэффициента трения с 0,20 до 0,18 и примерно в 2 раза обеспечивает уменьшение амплитуды колебаний коэффициента трения.

В работе [60] показано возможность улучшение свойств фенолформальдегидной смолы методом пропитки волокнами сахарной пальмы и ненасыщенным полиэфиром. При пропитке в течение всего 5 минут наблюдается заметное улучшение физических свойств и водопоглощении смолы снижается на 43% и 41% масс, влагосодержание на 91 и 89% масс соответственно.

Эффективность распределения и глубина проникновения фенолформальдегидной смолы в образцы древесины в зависимости от средней молекулярной массы смолы было исследовано с помощью световой микроскопии и установлено, что образцы, обработанные фенольными олигомерами с относительно низким показателем молекулярной массы (297 и 421) характеризовались относительно высоким показателем набухания клеточной стенки (14,9 и 15,4% соответственно), чем образцы древесины (11 и 9,9% соответственно) обработанные олигомером с молекулярной массой 655 и 854 г/моль [61].

Модифицированные полиамиидом и усиленные комбинацией органических и неорганических волокнистых наполнителей резольные фенолформальдегидные смолы рекомендованы для изготовления изделий антифрикционного и конструкционного

назначения [62]. Полученные композиционные составы характеризовались пределом прочности при статическом изгибе до 468 МПа, пределом прочности на сжатие до 178 МПа, ударной вязкостью по Шарпи до 250 кДж/м<sup>2</sup>, коэффициентом трения до 0,12 мг /(см<sup>2</sup>·км), массовым износом до 0,76 мг /(см<sup>2</sup>·км), а также термостойкостью по Мартенсу до 300°C.

В работе [63] показано, что модификация ФФО с вовлечением в состав 0,3 мол бензогуанаминам в расчете на фенол способствует улучшению физико-механических свойств конечного продукта. Модифицированные бензогуаминомолигомеры нашли применение в качестве ингибитора в двухфазных системах.

Фенолформальдегидные олигомеры нашли применение и в качестве ионообменного сорбента для выделения и отделения редких щелочных металлов без существенных изменений селективности и емкости [64]. При использовании фенольных сорбентов в щелочной среде при повышенных температурах наблюдается постепенное накопление в них карбоксильных групп в результате окисления метилольных групп кислородом, растворенным в растворе, что приводит к значительному увеличению ионнообменной емкости и одновременному снижению селективности по отношению к ионам С<sub>3</sub><sup>+</sup>- Rb<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup> - K<sup>+</sup>. При этом Рекомендуется избежать сушки фенольных ионитов на воздухе и хранение их в закрытых сосудах в набухшем состоянии.

В последние годы наблюдается тенденция получения композиционных материалов на основе ФФО с новым, требуемым комплексом эксплуатационных свойств методом простого смешения оптимальных количеств промышленно вырабатываемых полимеров что позволяет улучшить тепло-, морозо- и ударостойкость, а также эластичность конечного продукта [65].

ФФО модифицированные методом поликонденсации с аминофенилмономалеинамида, содержащие в составе 6,8% масс азота рекомендованы в качестве ингибитора процесса коррозии стали и показано, что при концентрации ингибитора 0,02% эффект составляет 99%.

Методы модификации ФФОфункционализированным атактическим полипропиленом и возможность применения полученных композиционных составов с целью защиты стали от коррозии в условиях морской воды [66].

Композиции на основе смеси ФФС и алкил ФФО, амидоаминов- нефтяных кислот и минерального масла Т-30 рекомендованы для защиты стали марки М-3 в условиях эксплуатации в среде морской воды, и 0,001%-го раствора серной кислоты [67].

В работе описан результаты систематических исследований в области получения экологически безопасных фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных аминными и амидными соединениями. Полученные модификаты отличались растворимостью в неполярных растворителях и характеризуются высокими пленкообразующими, клеющими и механическими свойствами[68-70].

Модификация моноалкил (С<sub>8</sub>-С<sub>12</sub>) фенолформальдегидных олигомеров осуществлен и амидоаминами, минтезированными на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов, в частности, триэтилентетрамина, полиэтиленполиамина и диэтиламина. Показано, что антикоррозионноевлияние модифицированных аминоалкилами ФФО олигомеров превосходит показатели турбиновомасла марки Т-30 без добавок [71-73].

Авторами разработан способ получения гидродизированных ФФО методом повторной поликонденсации резольных олигомеров с новолакоми, их азотсодержащих аналогов, модифицированных бензогуанином и продуктов их этерификации с бутиловым спиртом [74].

Таким образом, приведенный литературный материал по модификации феноформальдегидной смолы с получением композиционных материалов с улучшенным комплексом физико-механических свойств вызывает огромный интерес и диктует актуальность исследований в этой области.

#### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Li, C., Zhang, J., Yi, Z., Yang, H., Zhao, B., Zhang, W., & Li, J. Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol-formaldehyde adhesive modified with tannin and urea //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – Т. 66. – С. 26-32.
2. WangJ., JiangN., JiangH. Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding // 2009, vol 29, issue 7, pages 718-723.  
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143749609000396>)
3. Zhang R., in, X., Wen, X., Chen, Q., & Qin, D. Alumina nanoparticle modified phenol-formaldehyde resin as a wood adhesive //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2018. – Т. 81. – С. 79-82.
4. Aslan M., Özbay G., Ayrilmis N. Adhesive characteristics and bonding performance of phenol formaldehyde modified with phenol-rich fraction of crude bio-oil //Journal of Adhesion Science and Technology. – 2015. – Т. 29. – №. 24. – С. 2679-2691.
5. Uglyumov S. A., Osetrov A. V. Investigation of curing processes of modified phenol-formaldehyde resin //Polymer Science Series D. – 2015. – Т. 8. – №. 4. – С. 304-306.
6. Osetrov A. V., Uglyumov S. A. Assessment of activation energy of modified phenol-formaldehyde resin //Polymer Science Series D. – 2016. – Т. 9. – №. 1. – С. 31-32.
7. Lubczak R. Thermally resistant carbazole-modified phenol-formaldehyde resins //Polymer International. – 2015. – Т. 64. – №. 9. – С. 1163-1171.
8. El Mansouri N. E., Yuan Q., Huang F. Preparation and characterization of phenol-formaldehyde resins modified with alkaline rice straw lignin //BioResources. – 2018. – Т. 13. – №. 4. – С. 8061-8075.
9. Adrianov R.A., Plastic Foams Based on Phenol– Formaldehyde Polymers. 81 pp. (1987).
10. Dvorko I. M., Mokhov M. V. Plastic foams based on novolac phenol–formaldehyde composites modified with oligoethers //International Polymer Science and Technology. – 2012. – Т. 39. – №. 11. – С. 39-42
11. Dvorko I. M., Kukushkina I. V., Shchemeleva L. V. Modified novolacphenolformaldehyde oligomers //XIII International science and technology conference High-tech chemical technologies-2010 with elements of Scientific school for young people Innovation in chemistry: achievements and prospects. Summary of reports. – 2010.
12. Dvorko I. M., Mokhov M. V. Plastic foams based on novolac phenol–formaldehyde composites modified with oligoethers //International Polymer Science and Technology. – 2012. – Т. 39. – №. 11. – С. 39-42.
13. Dvorko, I.M. , and Shchemeleva, L.V. , Properties and application of Tilen-A plastic foams based on powder novolac phenol–formaldehyde composites. Plast. Massy, (4): 20-21 (1999).
14. Kosonen, Harri. Functionalization of polymers with self-assembled nanostructures. Helsinki University of Technology, 2004.
15. Lin R., Sun, J., Yue, C., Wang, X., Tu, D., & Gao, Z. Study on preparation and properties of phenol-formaldehyde-chinese fir liquefaction copolymer resin //Maderas. Ciencia y tecnología. – 2014. – Т. 16. – №. 2. – С. 159-174.
16. Wu Z., Lei, H., & Du, G. Soy-based adhesive cross-linked by phenol-formaldehyde-glutaraldehyde //Polymers. – 2017. – Т. 9. – №. 5. – С. 169.
17. Yang X., Frazier C. E. Influence of organic fillers on surface tension of phenol-formaldehyde adhesives //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – Т. 66. – С. 160-166.

18. You L. J. Xu, S., Ma, W. F., Li, D., Zhang, Y. T., Guo, J. et al. Ultrafast hydrothermal synthesis of highquality magnetic core phenol-formaldehyde shell composite microspheres using the microwave method //Langmuir. – 2012. – Т. 28. – №. 28. – С. 10565-10572.
19. Tian L., F. S., Xie, G., Li, R. X., & Li, S. Y. A More Ecofriendly Cold Ramming Paste for an Aluminum Electrolysis Cell with Phenol-Formaldehyde Resin As Binder //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Т. 52. – №. 4. – С. 1750-1755.
20. Liu Y., Dai, C., Wang, K., Zhao, M., Gao, M., Yang, Z. et al. Investigation on preparation and profile control mechanisms of the dispersed particle gels (DPG) formed from phenol-formaldehyde cross-linked polymer gel //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Т. 55. – №. 22. – С. 6284-6292.
21. Yang P., Hao Y., Lu Y., Xu Q. Z., Xu X. W., Dong, L., & Yu, S. H. Phenol formaldehyde resin nanoparticles loaded with CdTe quantum dots: a fluorescence resonance energy transfer probe for optical visual detection of copper (II) ions //ACS nano. – 2011. – Т. 5. – №. 3. – С. 2147-2154.
22. Yan N., Zhang B., Zhao Y., Farnood R. R., Shi J. Application of biobased phenol formaldehyde novolac resin derived from beetle infested lodgepole pine barks for thermal molding of wood composites //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Т. 56. – №. 22. – С. 6369-6377.
23. Wei Q., Wang W. H. Properties of phenol formaldehyde resin modified with silane coupling agent (KH550) //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2018. – Т. 84. – С. 166-172.
24. Yelle D. J., Ralph J. Characterizing phenol-formaldehyde adhesive cure chemistry within the wood cell wall //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – Т. 70. – С. 26-36.
25. Hand W. G., Ashurst W. R., Via B., & Banerjee S. Curing behavior of soy flour with phenol-formaldehyde and isocyanate resins //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2018. – Т. 87. – С. 105-108
26. Вил А.Р. Материалы с повышением теплофизическими характеристиками на основе фенольных смол, М: НИИ ТЭХим, 1986, с.103
27. Плоткин А.Г. Горючесть феноформальдегидных материалов / Республ. Научн. Конференция «Химия и применение фенолформальдегидных смол, Тезисы доклады, ... 1987, с 13-16
28. Çubuk M. et al. Rheological properties and performance evaluation of phenol formaldehyde modified bitumen //Journal of materials in civil engineering. – 2014. – Т. 26. – №. 6. – С. 04014015.
29. Bao M. Z. et al. Study on Diallyl Phthalate Modified Phenol-Formaldehyde Resin //Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – Т. 467. – С. 185-191.
30. Babu T. G., Bhuvaneswari S., Devasia R. Synthesis and ceramic conversion of novel silazane modified phenol formaldehyde resin //Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Т. 212. – С. 175-186.
31. Ahmed W., Sagir, M., Tahir M. S., Ullah S. Phenol Formaldehyde Resin for Hydrophilic Cellulose Paper //Conference of the Arabian Journal of Geosciences. – Springer, Cham, 2018. – С. 89-92.
32. Nimanpure S., Hashmi S. A. R., Kumar R., Naik, A. Bioinspired low dielectric phenol formaldehyde laminates for electrical insulation applications //Polymer Composites. – 2020. – Т. 41. – №. 2. – С. 682-690.
33. Ugryumov S. A., Osetrov A. V. Rheological properties of adhesives based on modified phenol-formaldehyde oligomers //Polymer Science Series D. – 2015. – Т. 8. – №. 3. – С. 185-187.
34. Suberlyak O. V., Krasins'kyi V. V., Shapoval I. M., Hrytsenko O. M. Influence of the mechanism and parameters of hardening of modified novolac phenol-formaldehyde resins on the physicomechanical properties of the composite //Materials Science. – 2011. – Т. 46. – №. 5. – С. 669-678.
35. T. Takeichi, N. Furukawa. Epoxy Resins and Phenol-Formaldehyde Resins // Polymer Science: A Comprehensive Reference, 2012, vol. 5, p. 723-750.
36. Krasinskyi V., Spisak E., Gajdos I., Garbacz T. Heat-Resistant Coatings on the Basis of Phenol-Formaldehyde Compositions //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Т. 818. – С. 105-108.
37. Xu Pingping, Zhou Yucheng, Yu Yuxiang, Yang Keyan, Chang Jianmin Synthetic Technology of Heat-Resistant and Toughening Phenol Formaldehyde Resin Co-Modified by Bio-Oil and Boric Acid, Scientia SilvaeSinicae, 2018, 54(11): 87-95.
38. C.-W. Zhou, Y. Peng, F. TaoSynthesis, characterization and application of thermosetting phenol-formaldehyde resin November 2017 Zhuao/Foundry 66(11):1191-1195
39. Yang L. et al. Regeneration and utilization of waste phenolic formaldehyde resin: A performance investigation //Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – Т. 136. – №. 18. – С. 47445.

40. Буря А. и др. Исследование свойств органопластиков на основе фенолформальдегидной смолы //Технічні науки та технології. – 2017. – №. 2. – С. 82-88.
41. Yuvaraj L, Jeyanthi S. An investigation on chemical treatment of phenolformaldehyde with natural fibers for brake pads // Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences Special Issue 7: 2015, p.419-421
42. Wang J., Laborie M. P. G., Wolcott M. P. Kinetic analysis of phenol-formaldehyde bonded wood joints with dynamical mechanical analysis //Thermochimica acta. – 2009. – Т. 491. – №. 1-2. – С. 58-62.
43. Ku H., Rogers D., Davey R., Cardona, F., Trada M. Fracture toughness of phenol formaldehyde composites: pilot study //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2008. – Т. 17. – №. 1. – С. 85-90.
44. Strap G., Astakhova O., Lazorko O., Shyshchak O., &Bratychak, M. Modified phenol-formaldehyde resins and their application in bitumen-polymeric mixtures. – 2013.
45. Tejado A., Pena C., Labidi J., Echeverria J. M., & Mondragon I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis //Bioresource technology. – 2007. – Т. 98. – №. 8. – С. 1655-1663.
46. Pang B., Yang S., Fang W., Yuan T. Q., Argyropoulos D. S., Sun R. C. Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins //Industrial crops and products. – 2017. – Т. 108. – С. 316-326.
47. Hlabano N., Ndlovu L. N., Sibanda N. R., Neube L. K. Production and characterization of reed and wood particles/phenol formaldehyde resin composite board //International Journal of Composite Materials. – 2018. – Т. 8. – №. 2. – С. 25-31.
48. Karandikar P. S., Rajput J. D., Bagul S. D., Gite V. V., Bendre R. S. Controlled release study of phenol formaldehydebased microcapsules containing various loading percentage of core cypermethrin at different agitation rates //Polymer Bulletin. – 2019. – Т. 76. – №. 5. – С. 2519-2536.
49. Kang S., Fu, J., Zhang G., Zhang, W., Yin H., Xu Y. Synthesis of humin-phenol-formaldehyde adhesive //Polymers. – 2017. – Т. 9. – №. 8. – С. 373.
50. Kmita A., Knauer W., Holtzer M., Hodor K., Piwowarski G., Rocznia A., Górecki K. The decomposition process and kinetic analysis of commercial binder based on phenol-formaldehyde resin, using in metal casting //Applied Thermal Engineering. – 2019. – Т. 156. – С. 263-275.
51. Sandhya P. K., Sreekala M. S., Padmanabhan M., Jesitha K., Thomas S. Effect of starch reduced graphene oxide on thermal and mechanical properties of phenol formaldehyde resin nanocomposites //Composites Part B: Engineering. – 2019. – Т. 167. – С. 83-92.
52. Zhao X., Li, Y., Wang J., Ouyang Z., Li, J., Wei G., Su Z. Interactive oxidation-reduction reaction for the in situ synthesis of graphene-phenol formaldehyde composites with enhanced properties //ACS applied materials & interfaces. – 2014. – Т. 6. – №. 6. – С. 4254-4263.
53. Wei Q., Wang W. H. Properties of phenol formaldehyde resin modified with silane coupling agent (KH550) //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2018. – Т. 84. – С. 166-172.
54. Venkatarajan S., Bhuvaneswari B. V., Athijayamani A., &Sekar S. Effect of addition of areca fine fibers on the mechanical properties of Calotropis Gigantea fiber/phenol formaldehyde biocomposites //Vacuum. – 2019. – Т. 166. – С. 6-10.
55. Ugryumov S. A. Methods of modification of phenol-formaldehyde resins applied in the production of glued-wood materials. A review //PolymerScience, Series D. – 2017. – Т. 10. – №. 4. – С. 309-312.
56. Ugryumov S. A., Patrakov R. V. The use of furan oligomers for modifying phenol-formaldehyde resin in plywood industry //Polymer Science Series D. – 2011. – Т. 4. – №. 1. – С. 38-40.
57. Nashchokin A. V., Malakho A. P., Garadzha N. V., Rogozin A. D. Evolution of the Physicochemical Properties of Carbon—Carbon Composites Based on Phenol—Formaldehyde Resins and Discrete Carbon Fibers //Fibre Chemistry. – 2016. – Т. 47. – №. 6. – С. 465-471.
58. Choudary R. B., Ravipati V. B. Experimental Investigation on Mechanical Properties of Phenol-Formaldehyde Composites Reinforced With Feather Fibre //Recent Advances in Material Sciences. – Springer, Singapore, 2019. – С. 319-327.
59. Panova M. O., Krasnov A. P., Naumkin A. V., Klabukova L. F., Kagrananov N. D., Buyaev D. I., Solov'eva V. A. Tribocochemical Processes in a Phenol Formaldehyde Polymer Modified by Polyformaldehyde Copolymer //Journal of Friction and Wear. – 2018. – Т. 39. – №. 6. – С. 462-468.

60. Ishak M. R., Leman Z., Sapuan S. M., Rahman M. Z. A., Anwar U. M. K. Impregnation modification of sugar palm fibres with phenol formaldehyde and unsaturated polyester //Fibers and Polymers. – 2013. – Т. 14. – №. 2. – С. 250-257.
61. Biziks V., Bicke S., Militz H. Penetration depth of phenol-formaldehyde (PF) resin into beech wood studied by light microscopy //Wood Science and Technology. – 2019. – Т. 53. – №. 1. – С. 165-176
62. Burmistr M. V., Boiko V. S., Lipko E. O., Gerasimenko K. O. et al. Antifriction and construction materials based on modified phenol-formaldehyde resins reinforced with mineral and synthetic fibrous fillers //Mechanics of Composite Materials. – 2014. – Т. 50. – №. 2. – С. 213-222.
63. НаибоваТ.М., РизаевР.Г., БилаловЯ.М., АгакишиеваМ.А., МагеррамоваН.Ф. Синтезмодифицированных-фено-формальдегидных смол // Азерб.Хим.Журн. 1983, №6, с.80-82
64. Shelkovnikova L. A., Gavlina O. T., Ivanov V. A. Stability of phenol-formaldehyde ion-exchange sorbents in aqueous solutions //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Т. 85. – №. 9. – С. 1652.
65. Əmirov F.Ə. Modifikasiya edilmiş funksional oлиqomerlər və oлиqomer-elastomer qarışığıları əsasında kompozisiyaların işlənməsi, AMEA NKPİ, texnika elmləri doktoru, dissertasiya, 2013, 282 s.
66. Амиров Ф.А. Создание модифицированного эпокси-новолок композиционного материала // Вестник нефтяных компаний Мир нефтепродуктов, 2013, № 8, с.
67. Аббасов В.М., Мамедханова С.А., Амиров Ф.А. Консервационные жидкости на основе масла Т-30 и ингибиторов коррозии // Вестник нефтяных компаний, Мир нефтепродуктов, 2013, №5, с. 28.
68. Амирасланова М.Н., Сейдов Н.М., Мамедова П.Ш., Кулиева Д.М., Рустамов Р.А., Мустафаев А.М., Исаева П.Э. Продукты олигомеризации фенола и его производных с оксидом пропилена как антимикробные присадки к маслам // Химия и технология топлив и масел, 2014, № 4(584), с. 9-11
69. Амирасланова М.Н., Алиева Р.Б., Бекташ Н.Р., Мустафаев А.М., Рустамова Р.А., Алиева Ш.Р., Исаева П.Э. Исследование молекулярно-массового распределения азотсодержащихmono алкил( $C_8-C_{12}$ )фенол формальдегидных олигомеров и продуктов их модификации с соевым маслом методом гель-хроматографии // Журнал АвтоГазЗаправочный Комплекс+Альтернативное Топливо, 2014, № 1, с. 30-33.
70. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Ибрагимова М.Д., Рустамов Р.А., Юсифзаде Ф.Ю., Касумзаде Э.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Исследование физико-механических свойств защитных покрытий на основе азотсодержащих monoалкил( $c_8-c_{12}$ )фенолформальдегидных олигомеров, привитых с соевым маслом // Журнал Коррозия: материалы, защита, 2016, №10, с. 37-41
71. Абдуллаева Н.Р. Исследование антикоррозионных свойств monoалкил ( $C_8-C_{12}$ ) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидоaminами// Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, № 1, с. 31-34.
72. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Rustamov R.A. Obraining monoalkyl ( $C_8-C_{12}$ ) phenolformaldehyde oligomers functionalized by imidazolines and amidoamines. 6-th Rostocker International Conference: THERMAM 2017, Book of Abstracts, p. 19, July 17-18, 2017 Rostock, Germany
73. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А. М., Алиева Л.И. –Рустамов Р.А., Амиров Ф.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Исследование физико-химических свойств monoалкил ( $C_8-C_{12}$ ) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами и амидоаминами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов. Мир нефтепродуктов, 2017, № 9, с. 8-12.
74. Амирасланова М.Н. Композиция на основе этирифицированного н-бутиниолом гидридного феноформальдегидного олигомера в качестве связующего для минерального наполнителя // Журнал Перспективные материалы, 2015, № 2, с. 19-23.

IOT:547.7/8

## STANDARD CURVE METHOD FOR DETERMINATION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL YIELD IN A REACTION MIXTURE

**Yusif ABDULLAYEV<sup>\*[a, b]</sup>**

[a] Department of Chemical Engineering, Baku Engineering University, Hasan Aliyev str. 120, Baku, Absheron, AZ0101, Azerbaijan. Email: yabduLLayev@beu.edu.az

[b] Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku Az1025, Azerbaijan

### ABSTRACT

Standard curve method (SCM) is one of the old technics for yield analysis. The SCM was accepted as a reliable method for yield analysis in most of the previous works. Mass utilization of the instrumental analysis devices (e.g., NMR, GC-MS, and HPLC) in the yield analysis in the past two decades limits the usage of SCM. In the study, SCM technic and its precision in 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) yield analysis are compared to the modern instrumental analysis methods. It is determined that SCM method precision is satisfactory compared to NMR ( $\pm 2$ ), GC-MS ( $\pm 3$ ), and HPLC ( $\pm 2$ ).

**Keywords:** 5-HMF yield, UV-vis, biomass.

### QARIŞQADA 5-HİDROKSİMETİLFURFURALIN ÇIXIMİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ ÜÇÜN STANDART ÖYRİLƏRİN QURULMASI

### XÜLASƏ

Standart əyri metodu (SƏM) reaksiya məhsulunun çıxımını öyrənmək üçün istifadə olunan keçmiş metodlardan biridir. Bir çox keçmiş işlərə nəzər yetirdikdə çıxım analizində SƏM güvənlə və dəqiq bir metod kimi tanınır. Keçmiş iki onillikdə instrumental analiz cihazlarının (NMR, GC-MS və HPLC) kütləvi istifadəsi bu metodun istifadəsini məhdudlaşdırır. Bizim tədqiqat 5-hidroksimetilfurfuralın çıxım analizində SƏM metodunun dəqiqliyi müasir instrumental analiz cihazlarının göstəriciləri ilə müqayisə edilmişdir. Nəticədə müəyyənləşdirilmişdir ki SƏM ilə edilən analizlər NMR ( $\pm 2$ ), GC-MS ( $\pm 3$ ) və HPLC ( $\pm 2$ )-yə nəzərən qənaətbəxşdir.

**Açar sözlər:** 5-HMF çıxımı, UB-görünən, biokütlə.

### МЕТОД СТАНДАРТНОЙ КРИВОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫХОДА 5- ГИДРОСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

### РЕЗЮМЕ

Метод стандартной кривой (SCM) - один из старых методов анализа урожайности. SCM был принят как надежный метод анализа урожайности в большинстве предыдущих работ. Массовое использование устройств инструментального анализа (например, ЯМР, ГХ-МС и ВЭЖХ) в анализе урожайности в последние два десятилетия ограничивает использование SCM. В исследовании сравнивается технология SCM и ее точность в анализе выхода 5-гидроксиметилфурфурола (5-HMF) с современными инструментальными методами анализа. Определено, что точность метода SCM является удовлетворительной по сравнению с ЯМР ( $\pm 2$ ), ГХ-МС ( $\pm 3$ ) и ВЭЖХ ( $\pm 2$ ).

**Ключевые слова:** выход 5-HMF, УФ-видимая область, биомасса.

### 1. Introduction

Despite the fact that SCM is one of the traditional methods in the quantification of samples, it was still used in DNA and RNA analysis[1, 2], polymerase chain reaction (PCR) data processing [3], real-time Q-PCR quantification [4] glucose concentration measurements [5], determination of protein concentration [6], etc. The SCM was also applied extensively in the quantification of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF)[7-9].

Using the known standard concentration of a sample the unknown concentration can be calculated in a solution vis UV-vis support. The SCM results were compared with the HPLC, GC-MS, and NMR yield calculations in the previous studies. This method was proved to be very reliable for 5-HMF and LA yield calculations relative to the methods mentioned above [10]. The studies show that no reason to underestimate the SCM just because it is a so-called old method. Replicated measurements of the 5-HMF yield on the same solution do not have a noticeable percentage error ( $\pm 2\%$ ). SCM is less time-consuming compared to the GC-MS and NMR quantification, which makes it a facile method.

## 2. Experimental

**5-HMF synthesis and quantification procedure.** 1 g anhydrous  $\alpha$ -glucose dried under vacuum at 40°C in 15 min, 10 mL DMSO, and 30 mol% catalyst (Brønsted acidic Ionic liquid (IL) N,N-Diethyl-1,4-phenylenediamine hydrogen sulfate ([DPhDA]HSO<sub>4</sub>)) relative to  $\alpha$ -glucose was poured to a 50 ml round bottom flask. The reaction was conducted in a temperature-controlled oil bath with continuous steering at 300 rpm in the 15-180 minutes time range. The best results were obtained at 160 °C in 30 min. (5-HMF yield: 91.4%) or at 140 °C in 120 min. (5-HMF yield: 94.0%). Then, the reaction mixture was cooled down to room temperature using an ice bath. 0.1 mL sample was taken from the homogeneous mixture and diluted to 500 mL using deionized water. 1 mL aliquot was used from the solution for the 5-HMF yield analysis with the UV-vis standard curve method at 284 nm. Because of the reaction mixture content (DMSO+Catalyst+5-HMF, trace byproducts), there is a blue shift (275 nm) was observed in the 5-HMF UV signal. The sample was extracted by diethyl ether, and then the solvent was evaporated. Isolated crude 5-HMF (yellow liquid) UV spectrum was recorded. The previous  $\lambda_{max}=284$  nm was detected, which is noticed in the analytical grade 5-HMF/water solution. Isolated 5-HMF was characterized by NMR and IR (See SI for spectra). Glucose was not observed in the reaction mixture, which is an indication of the quantitative glucose conversion to the products. Trace LA formation was confirmed according to the wavelength (266 nm) with very low absorbance.

## 3. Results and Discussion

UV-Vis is quick time-tested method to use in 5-HMF quantification. 5-HMF shows a characteristic absorbance peak at 284 nm. This absorbance value of 5-HMF is used to calculate 5-HMF concentrations. According to the Lambert-Beer law (Eq 1), optical path length (= light path length (L)) and the molar extinction coefficient (material and wavelength-specific constant) of the sample were measured to determine the sample concentration. The specific factor (F) is determined using a standard cuvette with a light path of 1 cm (Eq 2). F is multiplied by the measured absorbance (A) to get the concentration (C) of the sample solution (Eq 3).

$$C = A/(L \times \epsilon) \text{ (Eq 1)}$$

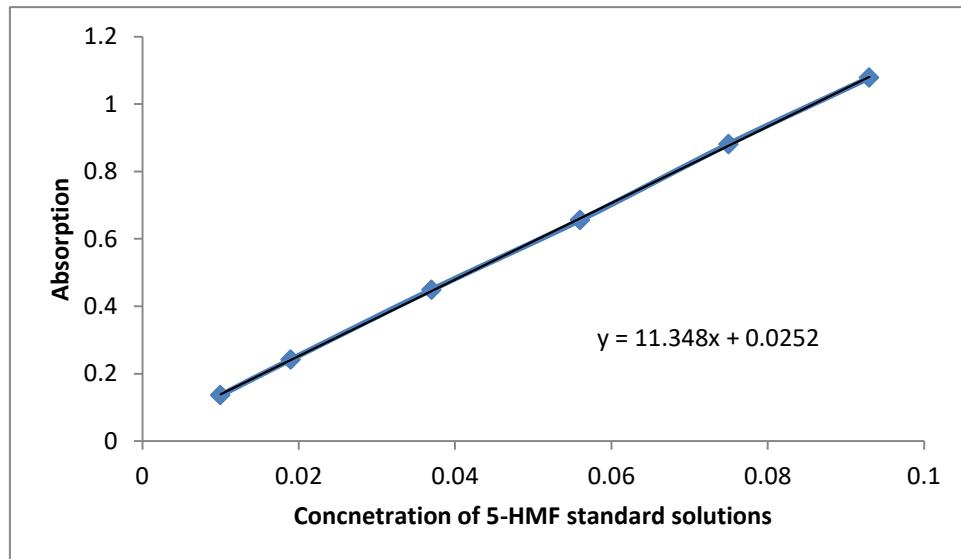
$$F = 1/\epsilon \text{ (for a light path of 1 cm) (Eq 2)}$$

$$C = A \times F \text{ (Eq 3)}$$

C is a concentration of a sample, A is absorbance, L is optical path length,  $\epsilon$  is a molar extinction coefficient, and F is a specific factor. The standard solutions of 5-HMF (with concentrations 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.1 mmol/L) were prepared using an analytical grade

5-HMF, and their absorbance was measured accordingly using UV-vis. Absorbance vs the 5-HMF concentration graph was depicted (Figure 1) Generated equation ( $y=11.348x+0.0252$ ) was used to derive concentrations of 5-HMF at each trial (Table 1).

#### Applied curve method for the determination of 5-HMF concentration



**Figure 1.** 5-HMF yield determination (Glucose mmol:5.56, Reaction mixture diluted to 0.5 L with distilled water) at the 160°C reaction temperature.

Time (min)	Wavelength*	Absorption	5-HMF con (mmol/L)	5-HMF(mmol)	5-HMF yield(%)
15	273	1.084	0.09330278	4.665139232	83.91
30	273.5	1.179	0.1016743	5.083715192	91.43
60	274.5	1.094	0.094184	4.709199859	84.70
90	275	1.061	0.091276	4.563799789	82.08
150	277	0.908	0.07779344	3.889672189	69.96

**Table 1.** 5-HMF yield generation based on the UV-vis data.

\*There is a blue shift observed in wavelength. Extraction of 5-HMF with diethyl ether and re-run of the UV-vis experiment exactly shows the wavelength of pure 5-HMF (284 nm). Reported yields for all experiments were calculated with the same method.

Obtained concentrations were converted to the mmol, then 5-HMF yields were generated according to the following equation (Eq 4):

$$5 - HMF \text{ yield } (\%) = \frac{5 - HMF \text{ observed mol}}{\alpha - \text{glucose initial mol}} \cdot 100 \quad (\text{Eq 4})$$

The reliability of the obtained data was compared with other modern methods (GC-MS, NMR, and HPLC)[10].The infinitesimal deviations show that the SCM can be successfully used for yield determination in future research.

#### 4. Conclusion

SCM was applied for the 5-HMF yield determination from the reaction mixture of the catalytic glucose dehydration reaction. Based on UV-vis absorbance measurements (See Table

1 and Figure 1), the 5-HMF yield was accurately calculated. Deviations from the 5-HMF ( $\lambda_{\text{max}}=284$  nm) wavelength were explained with the interference of the components (e.g., IL, trace glucose, DMSO, and humin) in the reaction mixture. The derived 5-HMF yield data were compared with other instrumental methods, and very small changes were observed. Based on the investigation, SCM can be proposed as an effective method in future applications.

#### REFERENCES

- [1] Morin N, Metrakos P, Berman K, Shen Y, Lipman ML. Quantification of donor microchimerism in sex-mismatched porcine allotransplantation by competitive PCR. *BioTechniques* 2004;37(1):74-81.
- [2] Overbergh L, Vig S, Coun F, Mathieu C. Chapter 4 - Quantitative Polymerase Chain Reaction. In: Patrinos GP, editor Molecular Diagnostics (Third Edition). Academic Press; 2017, p. 41-58.
- [3] Larionov A, Krause A, Miller W. A standard curve based method for relative real time PCR data processing. *BMC Bioinformatics* 2005;6(1):62.
- [4] Wei C, Lipton JH, Kamel-Reid S. Chapter 14 - Monitoring of Minimal Residual Hematologic Disease. In: Tubbs RR, Stoler MH, editors. Cell and Tissue Based Molecular Pathology. Philadelphia: Churchill Livingstone; 2009, p. 135-44.
- [5] Delong RK, Zhou Q. Experiment 5 - Hexokinase and G6PDH Catalyzed Reactions of Glucose Measurement. In: Delong RK, Zhou Q, editors. Introductory Experiments on Biomolecules and their Interactions. Boston: Academic Press; 2015, p. 45-57.
- [6] CHAPTER 14 - Single-Cell Protein. In: Najafpour GD, editor Biochemical Engineering and Biotechnology. Amsterdam: Elsevier; 2007, p. 332-41.
- [7] Zhang J, Li J, Tang Y, Xue G. Rapid Method for the Determination of 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid Using a Double-Wavelength UV Spectroscopy. *The Scientific World Journal* 2013;2013:506329.
- [8] Zhang L-L, Sun Y, Zhang Y-Y, Sun B-G, Chen H-T. Determination and quantification of 5-Hydroxymethylfurfural in Vinegars and Soy Sauces. *Journal of Food Quality* 2017;2017:8314354.
- [9] Abdullayev Y, Ahmadov O, Valadova G, Karimli A, Autschbach J. Unveiling the catalytic effects of Brønsted acidic ionic liquid on quantitative  $\alpha$ -glucose conversion to 5-HMF: Experimental and computational studies. *Renewable Energy* 2021;171:383-90.
- [10] De S, Dutta S, Saha B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. *Green Chemistry* 2011;13(10):2859-68.

IOT: 58

## AZƏRBAYCANDA YAYILMIŞ AĞIRİYILI ARDIC (*JUNIPERUS FOETIDISSIMA WILLD.*) NÖVÜNÜN ONTOGENETİK SPEKTRİNİN TƏRTİBİ

**Afaq Aydin qızı RZAYEVA**

Bakı Mühəndislik Universiteti

afrzayeva@beu.edu.az

**XÜLASƏ**

Respublika ərazisində yayılmış nadir və nəslî kəsilməkdə olan növlərin senopopulyasiyalarının ontogenetik və bioekoloji qiymətləndirilməsi yabanı floranın qorunması baxımından olduqca aktualdır. Bu baxımdan təqdim olunan məqalə Azərbaycan Qırmızı Kitabına daxil edilmiş ağrıiyili ardıcın (*Juniperus foetidissima* Willd) senopopulyasiyalarının bioekologiyasının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

**Açar sözlər:** ağrıiyili ardıc, senopopulyasiya, yabanı flora, ontogenetik spektr.

**СОСТАВЛЕНИЕ ОНТОГЕНЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ВИДА МОЖЖЕВЕЛЬНИКА ПАХУЧЕГО  
(*JUNIPERUS FOETIDISSIMA WILLD.*)**

**РЕЗЮМЕ**

Оценка сенопопуляций редких и находящихся под угрозой видов, распространенных по всей стране, очень актуальна с точки зрения защиты флоры. Представленная в этом отношении научная работа посвящена экологической оценке сенопопуляций можжевельника пахучего (*Juniperus foetidissima* Willd), включенной в Красную книгу Азербайджана.

**Ключевые слова:**можжевельник пахучий,сенопопуляция, дикая флора, онтогенетический спектр.

**CONSTITUTION OF THE ONTOGENETIC SPECTRUM OF *JUNIPERUSFOETIDISSIMAWILLD.SPECIES*****ABSTRACT**

Assessment of cenopopulations of rare and threatened species distributed throughout the country is very relevant issue for wild flora protection. The presented scientific work is devoted to the environmental assessment of cenopopulations of *Juniperusfoetidissima*Willd included to the Red Book of Azerbaijan.

**Key words:***Juniperusfoetidissima*Willd, coenopopulation, wild flora, ontogenetic spectrum.

**Giriş:** Ardıc bitkisi Azərbaycanda arid seyrək meşələrin əsas tərkib hissəsidir və bu meşələr özlərinin ikili xarakterinə görə fərqlənir. Bir tərəfdən ərazidə yayılan sinuziyaların bir hissəsi ağac yarusunun mühüm edifikator xüsusiyyətlərindən asılı, qalanları isə ağac yarusundan asılı olmayan bitki birlilikləridir. Digər tərəfdən ardıc bitkisinin əmələ gətirdiyi bitki birliliklərinin başqa bir mühüm xüsusiyyəti burada çətirlərin az dərəcədə örtünməsidir ( 0.3-dən az olmayaraq ). Lakin öz növbəsində bu göstərici sabit deyil və bitkinin növü, suksessiya mərhələsi, bitkinin bioloji yaşı kimi faktorlardan asılıdır. Çətirlərin natamam olaraq qarşılıqlı örtülməsi isə öz növbəsində alt yarusların bitki birliliklərinin formalaşmasına və yaşama mühitinə sənogen təsir göstərir.

Bitkilərin mayalanma dövründən başlamış onların həyat tsiklinin bütün inkişaf dövrlərini əhatə edən tam həyat tsikli 4 dövrə ayrılmışdır:

**Latent dövr:** bitkilərdə mayalanmadan sonra toxumun əmələ gəlməsini və onun morfoloji xüsusiyyətlərini əks etdirən dövr. Bu dövrdə tədqiqat bitkilərinin latent dövrlərinin öyrənilməsindən məlum olmuşdur ki, mayalanmadan sonra rüşeymin inkişafı sırasında toxumun quru-

luşunu əmələ gətirən digər struktur elementləri də formalaşmağa başlayır. Bunlardan biri də çoxhüceyrəli ehtiyat qida toxuması olan endospermdir. Bu toxuma rüseymin inkişafı üçün lazımlı olan qida maddələrini özündə saxlayır. Ləpələrinin sayına görə ardıc ( *Juniperus L.*) növləri çoxləpəlidir. Öksər ardıc növlərinin endospermi periferik, rüseyimi isə mərkəzidir.

Virqinil dövr: bitkilərdə yaşla bağlı olaraq baş verən böyümə və inkişaf dəyişkənlilikləri : cürcerti, yuvenil,cavan bitkiləri əhatə edir . başqa sözlə ifadə etsək bu bitkilərin çiçəkləməyə qədər olan dövrünü əhatə edir.

Reproduktivdövr: cavan , orta və yaşılı bitkilərdə generativdövrü əhatə edir. Bu dövr öz növbəsində üç mərhələdən ibarətdir:

- 1.Çiçəkləyir lakin meyvə vermir
- 2.Çiçəkləyir lakin tam keyfiyyətli toxum əmələ gətirmir
- 3.Çiçəkləyir və tam keyfiyyətli toxum əmələ gətirir.
- 4.Senil dövr: Bitkinin ömrünün son illərində baş verən dəyişiklikləri özündə əks etdirən dövr.

Şəkil 1-də dairəni bütövlükdə ardıc bitkisinin ömrü hesab etsək ayrı ayrı inkişaf fazalarına müxtəlif vaxt sərf olunur. Sxemdən də göründüyü kimi , bir ardıc bitkisi ömrünün çox böyük bir qismini matura reproduktiv mərhələdə keçirir.

Nadir və nəсли kəsilməkdə olan növlərin ekoloji monitorinqi və senopopulyasiyalarının qiymətləndirilməsi yabani floranın zənginləşdirilməsi və qorunması baxımından olduqca aktual olduğundan, məqalənin tərtibində Azərbaycan Qırmızı Kitabına daxil edilmiş ağıriyili ardıcın (*Juniperus foetidissima Willd*) senopopulyasiyalarının ekoloji qiymətləndirilməsinə xüsusi diqqət yetirdik. Yabani florada bu bitki respublika ərazisində Naxçıvançay hövzəsində, Kiçik Qafqaz Şəmkir rayonu ərazisində, Dübrar dağının aşağı və orta dağlıq qurşağında, Qobustan ərazisində və Turyançay Dövlət Təbiət Qoruğu ərazisində yayılmışdır.

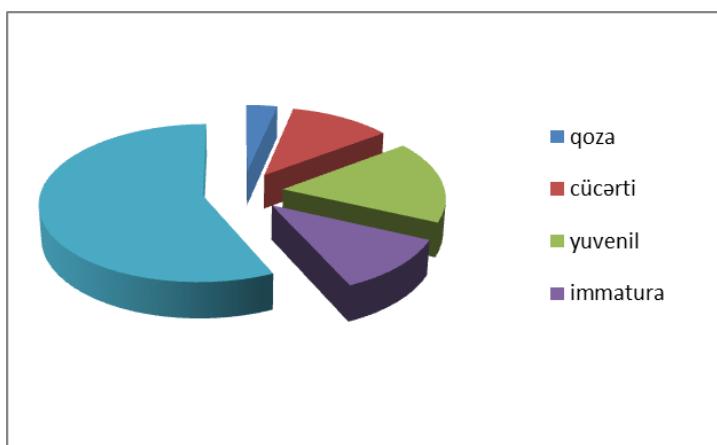
Tədqiqat zamanı qeydə alınmış cenopopulyasiyanın əsas botaniki və ekoloji xüsusiyyətləri cədvəldə əks olunmuşdur. Cədvəldə eyni zamanda senopopulyasiyaların dəniz səviyyəsindən hündürlüyü, izolyasiya dərəcəsi, torpaq növləri, qeydə alınmış bitki birlikləri və faizlə ümumi bitki örtüyü də verilmişdir.

Siyahıdan göründüyü kimi ilk SP1 cenopopulyasiyası Naxçıvançay hövzəsində dəniz səviyyəsindən 600-1000 m yüksəklikdə qeydə alınmışdır. İllik yağışının miqdarı 250-300 mm-dir və ərazidə yarımsəhra və səhra bitkiləri üstünlük təşkil edir. Bu senopopulyasiya yaxşı təcrid olunur və bitki örtüyünün sıxlığı azdır.

Cədvəl 1. Tədqiq olunmuş *Juniperus foetidissima Willd* senopopulyasiyalarının əsas xarakterik xüsusiyyətləri

Qeydə alınmış senopopulyasiya	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
Hündürlük	600-1000	300-350	400-420	450-500	400-650
Təcrid səviyyəsi	Yüksək	Zəif	Zəif	Orta	Yüksək
Torpaq örtüyü	Qara münbit	Qara münbit	Qara münbit	Qumlu	Gilli

Bitki birlikləri	SAB-03B <i>Juniperionexcelso-foetidissimaeEm.e</i> xMatevski et al. 2010  <i>Junipero-Crataegnosum</i>	SAB-03B <i>Juniperionexcelso-foetidissimaeEm.e</i> xMatevski et al. 2010  <i>Junipero-Crataegnosum</i>	RHA-01I <i>Brachypodio pinnati-Juniperioncommunis</i> <i>Mucina all. nov. hoc loco Junipereta-Astragalosum</i>	SAB-03B <i>Juniperionexcelso-foetidissimaeEm.e</i> xMatevski et al. 2010  <i>Juniperotum</i>	SAB-03B <i>Juniperionexcelso-foetidissimaeEm.exMatevski</i> et al. 2010  <i>Juniperotum Elaeagnosum</i>
SP sıxlığınd./m <sup>2</sup>	4	12	4	2	7
Ümumilayih əortüyü	35%	65%	40%	20%	40%



Şəkil 1. Ardıc bitkisinin biomorfoloji inkişaf fazalarının ümumi ontogenezə nisbətini əks etdirən diaqram

SP2, Azərbaycan Respublikasının şimal-qərbindəki Kiçik Qafqaz bölgəsində müşahidə olunur. Yüksək antropogen təzyiqə məruz qalır və yağıntının nisbəti burada təxminən 300-350 mm arasında dəyişir.

SP3 Dübərdağda yaxşı təcrid olunmuş əraziləri tutur. Antropogen amilin təsiri burada orta səviyyədədir. Əsasən bu bölgə hər il turistlər tərəfindən istifadə olunur, lakin yüksək dağlıq ərazilərdə yabanı bitki örtüyü qorunub saxlanılmışdır.

SP4 Qobustanda antropogen amilin çox yüksək təsiri və qida maddələri olduqcolduqca az olan torpaq şəraitində çox kiçik bir ərazidə dəniz səviyyəsindən 450-500 m yüksəkdə yerləşir.

Yüksək izolyasiya faizi ilə fərqlənən SP5 senopopulyasiyası Turyançay Dövlət Təbiət qoruğunun ərazisini əhatə edir. Bu ərazi nadir püstə-ardıc arid meşələri qorumaq üçün 1958-ci ildə təşkil olunmuşdur. Ərazidə bitki örtüyü sıxlığı olduqca yüksəkdir. Torpaq örtüyü gildir və bu ərazidə yağıntının miqdarı azdır.

**Tədqiqatın obyekti və metodikası :** Bitki birliklərinin təsnifatında *Mucina* və başqaları tərəfindən təklif olunmuş Avropa bitkilikləri təsnifat sistemindən istifadə olunmuşdur. Bitkilərin adları *Qros-shey-mə* əsaslanaraq verilmiş və müasir sinonimlər nəzərə alınmışdır (<http://www.sci.muni.cz/botany/juice/?idm=10>) Marşrut müşahidələri zamanı bir sıra görkəmlı botaniklərin əsərlərinə əsaslanaraq ardıc bitkisinin daxil olduğu bitki qruplaşmaları və bu qruplaşmaların növ tərkibi, botaniki təsviri, ekobiomorfların tərkibi öyrənilmiş, bu zaman bir sıra geobotaniki metodlar tətbiq olunmuşdur. Marşrut müşahidələri zamanı rast gəlinən bitki

birliliklərinin növ tərkibinin öyrənilməsində Beydeman tərəfindən təklif olunmuş üsullardan istifadə olunmuşdur. Bioekoloji bitki qruplaşmalarının təsvirində, eləcə də, onların coğrafi yerləşməsi, relyef, ekoloji şərait də nəzərə alınmışdır.

Bioekoloji bitki qruplaşmalarında bitkilərin bolluğu obyektiv və Drudenin " 5 ballıq " şkalasından istifadə olunmaqla qiymətləndirilmişdir. Bu bölgünü 6 ballıq sistemə çevirdikdə soc -6, cop3-5, cop 2-4, cop 1- 3, sp- 2, sol-1 balla işarə oluna bilər. 5 ballıq şkalada isə (Bikov, 1978) bitki 100-75 % təşkil edirsə - 5 bal, 75-50 %-dirsə -4, 50-25 % yayılıbsa 3, 25-5 %-dirsə 2, 5 %dən azdırsa 1 balla qiymətləndirilir .

Ardıc senopulyasiyalarının ontogenetik spektrini araşdırarkən, Zlobin Uranov və digər tədqiqatçıların təklif etdiyi ağacların ontogenetik mərhələlərinin müəyyənləşdirilməsi metodologiyasından istifadə olunmuşdur.

Senopulyasiya növü A.A.Uranovun təklif etdiyi delta-omeqa ( $\Delta-\omega$ ) sisteminə əsasən müəyyən edilmişdir.Senopulyasiyaların yaş indeksi

$$\Delta = \frac{\sum k_i \cdot n_i}{N},$$

Düsturundan istifadə olunmaqla hesablanmışdır ki, burada

$\Delta$ -senopulyasiyanın yaş göstəricisi

$k_i$  - ontogenetik mərhələnin əmsalı

$n_i$  -ontogenetik mərhələdə olan individuumların sayı

$N$ - senopulyasiyada olan individuumların ümumi sayı

Jivotovski tərəfindən təklif olunmuş  $\omega$ -səmərəlilik əmsalı

$$\omega = \sum n_i e_i / \sum n_i,$$

Formulu ilə hesablanmışdır ki, burada

$\omega$ -L. A. Jivotovski tərəfindən təqdim olunan səmərəlilik indeksi

$e_i$ - ontogenetik mərhələlərin səmərəlilik əmsalları

$n_i$  - senopulyasiyanın müxtəlif ontogenetik mərhələlərində olan individuumların sayı

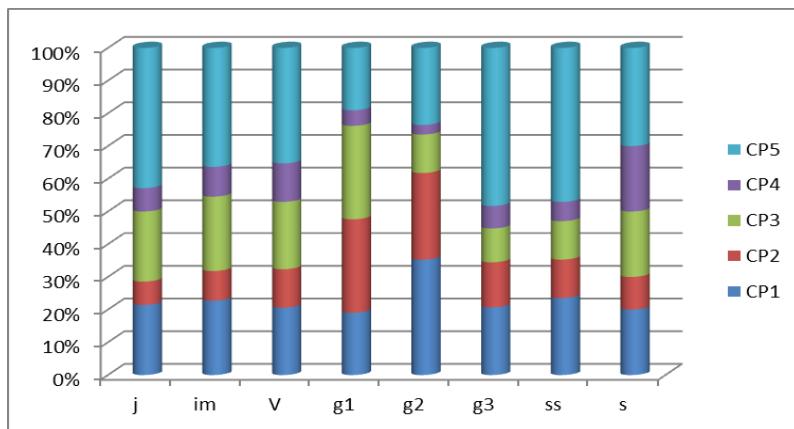
### Nəticələr və onların müzakirəsi:

Respublikada çox az ərazidə yayılmış Juniperus foetidissima Willd növlərinin ekoloji-ontogenetik vəziyyətini qiymətləndirmək üçün ontogenetik spektr qurulmuşdur və bu spektr cədvəl göstərilmişdir. Ontogenetik spektrda ayrı ayrı yaş qruplarına aid individuumların sayı, senopulyasiyanın yaş ( $\Delta$ ) və effektivlik indeksi ( $\omega$ ) hesablanmışdır. Delta – omeqa modelinə əsasən senopulyasiyanın ekoloji vəziyyəti qiymətləndirilmişdir. Orta dağlıq qurşaqda yayılmış SP3 cenopulyasiyadan başqa bütün senopulyasiyaların keçid tipli olduğunu spektrdən görmək olar. Dubrar bölgəsinin gənc cenopulyasiyası ( $\Delta = 0.30$ ) son illərdə kənd bölgələrinə təbii qazın verilməsi və yerli sakinlər tərəfindən meşələrin qırılması nın qarşısının alınması nəticəsində bitki örtüyünün təbii özünübərpa prosesinin davam etməsinin əlamətidir.

**Cədvəl 2.** Ayrı-ayrı ontogenetik mərhələlərə aid individuumların sayı, senopopulyasiyaların yaş və effektivlik indeksinin hesablanması

Ontogenetik mərhələlər									$\Delta$	$\omega$
SP	j	im	V	g1	g2	g3	ss	s		
SP1	3	5	7	4	12	6	4	2	0.41	0.58
SP2	1	2	4	6	9	4	2	1	0.42	0.69
SP3	3	5	7	6	4	3	2	2	0.30	0.51
SP4	1	2	4	1	1	2	1	2	0.40	0.44
SP5	6	8	12	4	8	14	8	3	0.39	0.51

**Şəkil 2.** Qeydə alınmış senopopulyasiyaların ontogenetik spektri



### ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

- Əsgərov A.M. Azərbaycanın ali bitkiləri (Azərbaycan florasının konspekti) Bakı: Elm, 2005, 248 s
- Qurbanov E.M.,Rzayeva A.A, Azərbaycanda yayılmış Ardıc (*Juniperus L.*) cinsinin ekoloji və biomorfoloji təhlili // Azərbaycan Texnologiya Universiteti, Elmi Xəbərlər Məcmuəsi ,2017, №1/23, səh.22-25, (İSSN 2415-8194 Print, ISSN 2522-9079 Online )
- QurbanovE.M. Ali bitkilərin sistematikası, Bakı: Bakı Dövlət Universiteti Nəşriyyatı, 2009, səh. 117-119
- Злобин Ю.А.Популяционная экология растений.Сумы Университетская книга 2009,263 стр
- Zhivotovsky L.A. Ontogenetic States, Effective Density, and Classification of Plant Populations Russian Journal of Ecology, Vol. 32, No. 1, 2001, pp. 1–5.

IOT 613.98

## GƏNCƏ ŞƏHƏRİNĐƏ YAŞAYAN HERONTOLOJİ YAŞ QRUPLARINDA RAST GƏLİNƏN PATOLOJİ DƏYİŞKƏNLİKLƏRİN TƏDQİQİ

B.ü.f.d. E.C. HÜSEYNOVA, T.M. QASIMOVA

Gəncə Dövlət Universiteti

*elnarahuseynova@mail.ru*

### XÜLASƏ

Tədqiqat işində Gəncə şəhərində yaşayan ahil, qoca yaşı və uzunömürlü şəxslərdə yaşla əlaqədar yaranan dəyişikliklər izlənmiş və elmi təhlil aparılmışdır.

Tədqiqatlarımız nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, ahil və qoca yaşı şəxslərdə endokrin xəstəliklər xüsusişə şəkərli diabet və ürək-damar sisteminin xəstəlikləri üstünlük təşkil edir. Ahil, qoca yaşı və uzunömürlü şəxslərdə arterial qan təzyiqi də təyin edilmişdir. Arterial qan təzyiqinin ahil və qoca yaşı şəxslərdə yüksək olması da bu yaş qrupunda tez-tez rast gəlinən əlamətlərdəndir. Bu dəyişikliklər orta ömür uzunluğunun azalmasına, qocalma prosesinin sürətlənməsinə ciddi təsir edir.

**Açar sözlər:** herontologiya, qoca və ahil şəxslər, uzunömürlülər, arterial təzyiq, şəkərli diabet.

### ИЗУЧЕНИЕ ПАТОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ГЕРОНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗРАСТНЫХ ГРУППАХ, ПРОЖИВАЮЩИХ В ГЯНДЖЕ

#### РЕЗЮМЕ

В ходе исследовательской работы отслеживались возрастные изменения у пожилых и пожилых долгожителей проживающих в Гяндже проводился научный анализ.

Наши исследования показали, что эндокринные заболевания, особенно диабет и сердечно-сосудистые заболевания, преобладают у пожилых людей.

Артериальное кровяное давление также определялось у пожилых, и пожилых долгожителей. Высокое кровяное давление у пожилых людей также является частым симптомом в этой возрастной группе. Эти изменения существенно влияют на сокращение продолжительности жизни и ускорение процесса старения.

**Ключевые слова:** геронтология, пожилые люди, долголетие, артериальное давление, сахарный диабет.

### GİRİŞ

Qocalma proseslərinin əsas qanuna uyğunluqlarını həyatın ən müxtəlif səviyyələrində öyrənməklə insan ömrünün uzadılması son illərdə müasir heronto-logiya elminin başlıca məqsədidir və bu sahədə yerinə yetirilən fundamental herontoloji tədqiqatların nəticələri bütünlükə qocalma prosesinin mexanizminə və xüsusiyyətlərinə həsr olunub[1].

Qocalığın gedişini sürətləndirən, daha tez özünü göstərməsinə təsir edən amillərdən bir də xəstəliklərdir. İnsanların müxtəlif yaşı mərhələlərində baş verən məs. artrit, osteoporoz, arteroskleroz, pis xassəli şışlər, dəri-zöhrəvi xəstəlikləri, qanla əlaqədar olan bir çox xəstəliklər ömrün qısalmasına, bioloji qocalığın sürətlənməsinə səbəb olur. Belə halda, ölmüş qocaların bütün orqanlarında patoloji dəyişikliklər əmələ gəldiyi üçün onlarda düzgün diaqnoz qoymaq da çətinlik törədir. Hal-hazırda inkişaf etmiş ölkələrdə ölümün əsas səbəbi ürək-damar və xərcəng xəstəliyi hesab edilir[4, 6].

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, qocalıq dövründə orqanizmin kompensator reaksiyaları zəifləyir və xarici mühit şəraitinə uyğunlaşma qabiliyyəti aşağı düşür.

Orqanizm yaşlılıqca arterial hipertoniyanın rast gəlmə tezliyi məlum faktdır. Qan təzyiqi yüksək olan şəxslərdə hipertoniya ilə yanaşı digər xəstliklərin də mövcud olması aydınlaşdırılmışdır [2].

Yaşı 50-ni ötmüş (bəzən isə daha tez) insanın toxumalarında fəaliyyətdə olan kapillyarların sayı azalır, arteriya divarlarının elastikliyi itir; ateroskleroz nəticəsində arteriyaların mənfəzi daralır. Yaş artdıqca ürək əzələsi atrofiyaya uğrayır, onun kütləsi azalır, ürək boşluqlarının həcmi böyüyür, arteriyaların daxili təbəqəsi qalınlaşır. Çox vaxt arterial təzyiq yüksəlir. Adətən sistolik təzyiq diastolik təzyiqə nisbətən çox artır (yəni nəbz təzyiqi yüksəlir); ürək yığılmlarının tezliyi və ürəyin dəqiqlik həcmi azalır. Ürək-damar sisteminin reflektor reaksiyaları və humoral amillərin təsirinə qarşı cavab vermə qabiliyyəti zəifləyir. Bu həm vegetativ sinir sisteminin funksiyasının zəifləməsi, həm də ürək-damar sisteminin mexano-reseptorlarının iştirakı ilə yaranan reflekslərin sürətinin azalması ilə izah edilir [5, 7, 9].

Ahillığın 60-70 yaşlarında aortanın uzanması və diametrinin böyüməsi müşahidə olunduğu halda ondan sonrakı dövlərdə bu əks istiqamətdə inşaf edir. Aortanın genişlənməsi, onun elastikliyinin azalmasının nəticəsində baş verir. Aortanın elastikliyinin azalması eyni zamanda qan təzyiqinin qalxmasının əsas səbəblərindən biridir.

Yaşla əlaqədar olaraq, ürək fəaliyyətinin zəifləməsi ürək əzələlərindəki zülləl liflərinin atroflyası və ya onun hipertroflyası ilə bağlıdır. Funksional cəhətdən razılışmaq olar kl, belə ürəklərdə ürəkçatışmaması xüsusilə fiziki işlər zamanı özünü göstərir. Klinik və ortodiqrafik tədqiqatlardan aydın olur ki, 90 yaşlıarda, ürəyin həcmi kiçilir. Xüsusilə sol mədəcikdə hipertrofiya güclənir[9].

Qocalma proseslərinin sürətinin dəyişməsində həyat tərzinin əhəmiyyəti kifayət qədər güclüdür. Onların təsirinin güclənməsi erkən uşaq yaşlarında formalasaq və insanın bütün həyatı boyu qalan zərərli vərdişlərlə əlaqədardır. Bu vərdişlərlə yanaşı insanın özünə, ətrafdakılara münasibəti, ailə, yaşla əlaqədar qida rasionunda dəyişiklik edilməsi də qocalma prosesini ləngidə və ya sürətləndirə bilər[3, 8].

## TƏDQİQATIN MATERİALLARI VƏ METODLARI

Tədqiqat işi Gəncə şəhərində yaşayış herontoloji yaş təsnifatına müvafiq olaraq ahil (60-74 yaş) və qoca yaşlı (75-89 yaş) və uzunömürlü (90 yaş və yuxarı) insanlar üzərində aparılmışdır.

Tədqiqata 15 kişi və 20 qadın olmaqla 35 nəfər cəlb olunmuşdur. Ahil,qoca yaşlı yaşlı və uzunömürlü şəxslərdə arterial qan təzyiqinintəyini zamanı sfiqmo- monometrdən istifadə edilmişdir.

Qanda şəkərin səviyyəsini təyin etmək üçün Accu-Chek portativ ekspress analizatordan və Accu-Chek Softlix lansetindən istifadə edilmişdir.

## NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Orqanizmin qocalma prosesinə həsr olunmuş bir çox nəzəriyyələrin mövcud olmasına baxmayaraq,insan orqanizminin hansı üzvünün tez qocalaraq ölüm müddətini təyin etməsi herontologiya elmi üçün bu gün də aktual olaraq qalmaqdadır. İnsan ömrünün uzun-

luğу bir sıra sosial və iqtisadi amillərlə, sağlamlıq vəziyyəti və həyat tərzi ilə, eləcə də fiziki əmək qabiliyyəti və onun xarakteri ilə bağlıdır. Dünya üzrə uzunömürlülərin sayı adətən iqtisadi və sosial cəhətdən inkişaf etmiş ölkələrdə daha çoxdur. Sosial-iqtisadi amillərlə yanaşı, yaşadığımız cəmiyyətin bugünkü psixoloji durumunun da ölkədəki demoqrafik göstəricilərə və bioloji həyat müddətinə ciddi təsiri vardır. Orqanizmin qocalma prosesinin dərk olunması nöqtəyi-nəzərindən uzunömürlülük fenomeni, şübhəsiz, maraq doğurur. Uzunömürlük fizioloji qocalmanın təzahürü və nəticəsidir. Uzunömürlülər isə fizioloji qocalığın təbii modelidirlər. Uzunömürlülər əslində insanın ömür müddəti-nin maksimal növün unreal-laşmış formasıdır. Yaşı 90-dan yuxarı olan insanların uzun-ömürlülərin kliniki-fizioloji xüsusiyyətlərinin tədqiqi, ontogenezin ən son mərhələsində qocalmanın biologiyasının fundamental məsələlərinin populyasiya səviyyə-sində həlli mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Ən çox herentoloqları maraqlandıran insan ömrünün uzunluğu və onun daha da artırılması problemləridir. Bu problemlər isə özlüyündə bir çox amillərlə əlaqədar olub, onlardan asılıdır. İctimai və sosial durum, psixoloji, tibbi və ekoloji, vəziyyətlər də ən mühüm amillər sırasına daxildir.

Azərbaycanın əksər bölgələri uzunömürlülər diyarıdır. Ölkəmizdə uzun ömürlülük əmsali 50%-ə çatırsa, bu, populyasiyada yaşı 90 və daha çox olanların sayının yaşı 60 olan insanların sayının yarısına bərabər olduğunu göstərir[1].

Bizim tədqiqatlarımız da uzunömürlülük fenomeninin öyrənilməsinə, qocalmış orqanizmdə müxtəlif fizioloji-funksional sistemlərdə yaş dəyişikliklərinin təyininə yönəlib. Müəyyən edilmişdir ki, orqanizmin qocalması zamanı ürək-qan-damar sistemi daha çox yaş dəyişikliyinə məruz qalır. Orqanizmin patoloji qocalmasına (progeriyaya) səbəb olan xəstəliklərin fonunun yüksək olması, ekoloji mühitin çirkənməsi və bir çox amillər bu regionda uzunömürlülük indeksinə və orqanizmin fizioloji qocalmasına mənfi təsir göstərir. Aşkar edilən yaş dəyişiklik-lərinin vaxtında qarşısını almaq üçün profilaktik tədbirlərin görülməsi daha məqsədə uyğun olardı. Bəşəriyyət üçün yalnız fərdin ömür uzunluğunu artırmaq deyil, həm də sağlam və fəal uzunömürlülüyə nail olmaq əsas şərtidir.

Yaşla əlaqədar qan sistemində yaranan dəyişikliklər ətraf mühitin əlverişsiz faktorlarından və digər səbəblərdən asılı ola bilər. Ürək-damar sisteminin qocalma-sının özünəməxsus səciyyəvi xüsusiyyətləri və öz qanuna uyğunluqları vardır. Dünyada insanların 60 faizi məhz ürəklə bağlı xəstəliklərdən həyatını itirir. Statistik göstəricilər bu xəstəliklərdən ölənlərin sayının ildən-ilə artdığını təsdiqləyir.

Yaş arttıkca arterial qan təzyiqində bir qədər artım müşahidə olunur. Qan təzyiqi yüksək olan şəxslərdə hipertoniya ilə yanaşı həmçinin digər xəstəliklərin də mövcud olması aydınlaşdırılmışdır. Bu xəstəliklərdən ən çox rast gəlinəni şəkərli diabet xəstəliyi olmuşdur.

Bizim tədqiqatlarımızın nəticələri göstərdi ki, ahil və qoca yaşılı şəxslərin əsasən yaşla əlaqədar olaraq arterial qan təzyiqində yüksəlmə aydın görünür. Qoca yaş qrupu ilə müqayisədə ahil yaş qrupunda bu artım nəzərəçarpacaq dərəcədə çoxdur. Ahil və qoca yaşlılarla müqayisədə uzunömürlülərdə bu dəyişiklik aşağı səviyyədə olmuşdur. Onlarda arterial hipertoniya və hipotoniya vəziyyətinə eyni dərəcədə rast gəlinmişdir. Ahil yaşılı şəxslərdə ürək - damar xəstəliklərində artım müşahidə olunur. Həmçinin ahil və qoca yaşılı şəxslərdə yanaşı gedən xəstəliklər - şəkərli diabet, böyrək xəstəlikləri də müşahidə olunur.

Gəncə şəhərində yaşayan yaşlı sakinlərdə (daha çox ahil yaşlı şəxslərdə) müəyyən edilmiş bu cür dəyişikliklərə irsi amillər, yaşayış şəraiti, səmərəsiz qidalanma, siqaretdən və alkoqoldan istifadə və s. zərərli vərdişlər müəyyən dərəcədə təsir edir. Bu vərdişlərlə yanaşı insanın özünə, ətrafdakılara münasibəti, ailə, yaşla əlaqədar qida rasionunda dəyişiklik edilməsi də qocalma prosesini ləngidə və ya sürətləndirə bilər.

Tədqiqata cəlb olunmuş şəxslərin bir neçəsi Kəlbəcər rayonundan 1993-ci ildə Gəncə şəhərinə məcburi gəlmiş və məskunlaşmış insanlardır. Dağlıq ərazilərdə daha fəal həyat tərzini keçirmiş, sağlam qidalanmış bu şəxslərin səhhətinə şəhər mühiti, qeyri-sağlam qidalanma və çətin həyat şəraiti təsirsiz ötüşməmişdir. Psixi və mənəvi yükler onların ömrünün qısalmasına qocalığın sürətlənməsinə səbəb olur. Evlərindən didərgin düşmüş, yaxınlarını itirmiş şəxslərin çoxunda həyata baxış dəyişmiş, həyata qarşı laqeydlik yaranmışdır.

Sağlam qidalanmaq, artıq çəki və piylənmədən qorunmaq, pis vərdişlərdən uzaq olmaq (alkoqol, siqaret və s.), idmanla müntəzəm məşğul olmaq, açıq havada müntəzəm gəzinti təşkil etmək, vaxtlı-vaxtında həkim müayinəsindən keçmək, təmizliyə və şəxsi gigiyenaya qulluq etməklə sağlam həyat tərzi qurmaq və ömür uzunuşunu artırmaq mümkündür.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Cəfərov.İ. M.Qocalığın biologiyası və onun sirləri. Bakı 2006
  2. Qədimova.Z.M. Herontoloji yaş qruplarında rast gəlinən xəstəliklərin dinamikasının tədqiqi. AMEA-nın A.İ.Qarayev adına Fiziologiya İnstitutu-nun və Azərbaycan Fizioloqlar Cəmiyyətinin elmi əsərlərinin külliyyatı. Bakı 2018, s.252-256
  3. Karan MA, Tufan F. 2010. Yaşlanmamekanizmaları. EgeTıpDergisi. 49, 11-17.
  4. Filiz Özerkan Çakan. İleri yaşta kardiyovasküler fizyolojide değişiklikler. TurkKardiyolDernArs 2017;45 Suppl 5: 5-8.
  5. Журавлева Т.П. Основы гериатрии [Текст]: Учеб. пособие. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2003. - 271с.
  6. Филатова С.А., Безденежная Л.П., Андреева Л.С., Геронтология, Ростовна-Дону «Феникс», 2015г.
  7. Mieno S, Boodhwani M, Clements RT, Ramlawi B, Sodha NR, Li J, et al. Aging is associated with an impaired coronary microvascular response to vascular endothelial growth factor in patients. J ThoracCardiovascSurg 2006;132:1348– 55.
  8. Robin Holliday (2006). “Aging is No Longer an Unresolved Problem in biology”. *Annals of New York Academy of Sciences* [английский]. **1067**: 1-9
  9. Troen BR. The biology of aging. Mt Sinai J Med 2003;70:3-22.

IOT 621.315.592PACS: 72.40.+w

## THERMOSTIMULATED CONDUCTIVITY AND IMPURITY ABSORPTION IN CUIN<sub>5</sub>S<sub>8</sub>

**BAYRAMOVA A.I.**

Azerbaijan University of Architecture and Construction

aynurab18@gmail.com

### ABSTRACT

In the defect semiconductor CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, impurity states in the band gap of the crystal are investigated. The method of thermally stimulated current revealed a fast adhesion level of a donor type, with a depth of 150 meV and an effective electron capture cross section of  $2 \cdot 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>. The measurement of the optical absorption of the crystal revealed an acceptor level with an activation energy of 250 meV. The relaxation of the photocurrent in CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, after excitation of the crystal by pulses of Nd: YAG laser radiation with a converter of the second and third harmonics of radiation, occurs through one recombination level. The recombination mechanism of nonequilibrium current carriers in the crystal remains unchanged in a wide range of the optical excitation level (up to  $I = 10^{24}$  quanta / cm<sup>2</sup> s). The relaxation time of the photocurrent, at a high level of optical excitation, is 152 μs, and the lifetime of nonequilibrium current carriers is 52 μs.

**Keywords:** CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, impurity absorption, donor level, acceptor level, relaxation time.

**ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В CUIN<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.**

### РЕЗЮМЕ

В дефектном полупроводнике CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> исследованы примесные состояния в запрещенной зоне кристалла. Методом термостимулированного тока выявлен быстрый уровень прилипания донорного типа, с глубиной залегания 150 мэВ и эффективным сечением захвата электрон  $2 \cdot 10^{-21}$  см<sup>2</sup>. Измерением оптического поглощения кристалла выявлен акцепторный уровень с энергией активации 250 мэВ. Релаксация фототока в CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, после возбуждения кристалла импульсами излучения Nd:YAG лазера с преобразователем второй и третьей гармоники излучения, происходит через один рекомбинационный уровень. Рекомбинационный механизм неравновесных носителей тока в кристалле остается неизменный в широком диапазоне уровня оптического возбуждения (до  $I = 10^{24}$  квант/см<sup>2</sup>-сек). Время релаксации фототока, при высоком уровне оптического возбуждения составляет 152 мкс, а время жизни неравновесных носителей тока - 52 мкс.

**Ключевые слова:** CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, примесное поглощение, донорный уровень, акцепторный уровень, время релаксации.

**CUIN<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-DƏ TERMOSТИMULLAŞMIŞ KEÇİRİCİLİK VƏ AŞQAR UDMA**

### XÜLASƏ

Defektli quruluşlu CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> yarımkərıcı kristalın qadağan olunmuş zonasında aşqar səviyyələr tədqiq olunmuşdur. Termostimullaşmış cərəyan üsulu ilə yerləşmə dərinliyi 150 meV və elektronun effektiv tutma en kəsiyinin  $2 \cdot 10^{-21}$  sm<sup>2</sup> olan sürətli yapılaşma səviyyəsi aşkar edilmişdir. Kristalın optik udulmasının ölçülərindən aktivləşmə enerjisi 250 meV olan akseptor səviyyəsi müəyyən edilmişdir. CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> kristalının Nd:YAG impuls lazerinin şüalanmasının ikinci və üçüncü harmonikasının şüaları ilə həyəcanlaşdırıldıqda yaranan fotocərəyanın relaksasiyası bir rekombinasiya səviyyəsi vasitəsi ilə baş verir. Kristalda qeyri-tarazlılıq yüksəkdaşıyıcıların rekombinasiya mexanizmi optik həyəcanlaşmanın səviyyəsinin geniş diapazonunda dəyişməz qalır ( $I = 10^{24}$  kvant/sm<sup>2</sup>·c həddinə qədər). Optik həyəcanlaşmanın yüksək səviyyəsində fotocərəyanın relaksasiya müddəti 152 mks, qeyri-tarazlılıq yüksəkdaşıyıcıların yaşama müddəti isə 20 mks təşkil edir.

**Açar sözlər:** CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, aşqar udma, donor səviyyəsi, akseptor səviyyəsi, relaksasiya müddəti.

## **1. Introduction**

The semiconductor compound CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystallizes in the structure of cubic spinel (space group O<sub>h</sub>7 or Fd3m), with 25% vacancy in the cationic sublattice and belongs to defective semiconductors. The photoelectric properties of the compound in the form of a single crystal plate, a thin film, and a nanostructure make it possible to use them as a photoelectrode in the photocatalytic decomposition of a water molecule and the production of hydrogen, which is represented as an alternative energy source [1, p.12], [2, p.6], [3, p. 465]. However, in the way of achieving high efficiency in the technology for producing H<sub>2</sub> using the CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> compound, there are a number of uncertainties associated with studying the energy band structure of the crystal and determining in it the mechanism of generation and recombination of non-equilibrium current carriers.

In CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystals, in addition to vacancies in the cationic sub-lattice, there are also anionic vacancies, and for different ratios of these vacancies, the photoelectric properties of the crystal manifest themselves in different ways. In another aspect, the presence of a large number of cation-anionic vacancies minimizes the influence of other impurity centers on the electrical and photoelectric properties of the compound.

## **2. Research method**

In this paper, we present the results of studying the thermally stimulated current (TSC) and impurity absorption in CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystals, grown by the method of slow cooling of a melt at a constant temperature gradient. The results of X-ray diffraction analysis showed that the CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> single crystals that we obtained have a cubic structure of "normal" spinel with the Fd3m space group and unit cell parameters of  $10.620 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . The specific electrical

conductivity of the crystal at 295 K was  $4.27 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , electron concentration and mobility were  $9.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and  $28 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , respectively.

The photoconductivity spectra were recorded in a setup using a high-resolution SOLAR monochromator. The kinetics of photoconductivity was studied upon excitation of a crystal by pulses of Nd: YAG laser radiation with a built-in second harmonic converter ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). The photocurrent pulses were recorded with a La Croy storage oscilloscope.

## **3. Discussion of research results and conclusions.**

It was found that on the TSC curve, registered in the temperature range 77  $\div$  400 K, one maximum is observed at  $T_m = 249 \text{ K}$  (Fig. 1). The maximum value of the thermally stimulated current  $J_m$  depends on the duration of illumination. Saturation occurred over a time interval exceeding 15 minutes. The temperature corresponding to the maximum TSC increases with increasing TSC. When the TSC ceases to depend on the exposure time, the temperature corresponding to the TSC maximum becomes constant. A shift in the temperature of the TSC maximum indicates a strong re-trapping, since otherwise, the position of the maximum should not depend on the degree of initial filling of the traps.

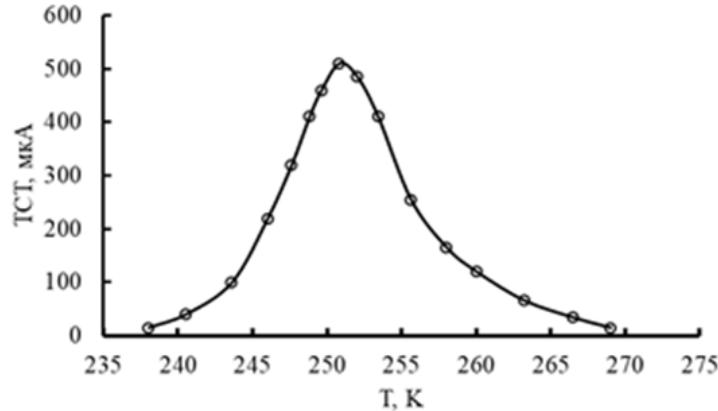


Fig. 1. Temperature dependence of the thermally stimulated current in CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.

The calculations performed with the data from the TSC curve showed that the concentration of the trapping centers is  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , and the depth of the trapping levels is  $\approx 150 \text{ meV}$ . Therefore, for CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystal having a band gap of 1.31 eV at room temperature, this trapping level is deep one. The effective capture cross-section of the centers is calculated by the formula:

$$S = \frac{bE_d}{v_T k T_m^2 N_d},$$

where,  $b$  is the heating rate of the sample,  $E_d$  is the depth of adhesion,  $v_T$  is the average thermal velocity,  $T_m$  is the temperature corresponding to the maximum of the curve,  $N_d$  is the concentration of trapping centers.

The above calculations showed that the effective electron capture cross-section is  $S \approx 10^{-21} \text{ cm}^2$ . The given calculations show that trapping levels are fast ones.

To measure optical absorption in the impurity absorption region of CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, samples were prepared with plane-parallel polished surfaces with dimensions of  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ . The thickness of the samples varied in the range of  $100 \div 200 \mu\text{m}$ . When measuring the transmission of samples in the photon energy region smaller than the band gap, a significant absorption was found in the range of  $1.0 \div 1.3 \text{ eV}$ , which, apparently, is associated with impurity absorption.

The absorption spectrum in this region is shown in Fig. 2. The energy calculated from the absorption maximum is 1.06 eV. This corresponds to a depth of levels of the order of 0.25 eV. It can be assumed that this acceptor level, due to anionic vacancies, is filled with electrons and, upon absorption of a photon, optical transitions of electrons from these levels to the conduction band occur. The optical transition that we discovered was also revealed on the reflection spectra elsewhere [5, p. 98].

Many published studies on the energy properties of a CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystal indicate the presence of a donor level with a depth of 0.16 eV. Taking into account that CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystals contain 25% of the cationic vacancy, it can be assumed that, according to TSC measurements, the donor trapping levels with a depth of 0.15 eV are determined by cationic vacancies, and the acceptor levels revealed by impurity absorption measurements are due to anionic vacancies of the crystal lattice.

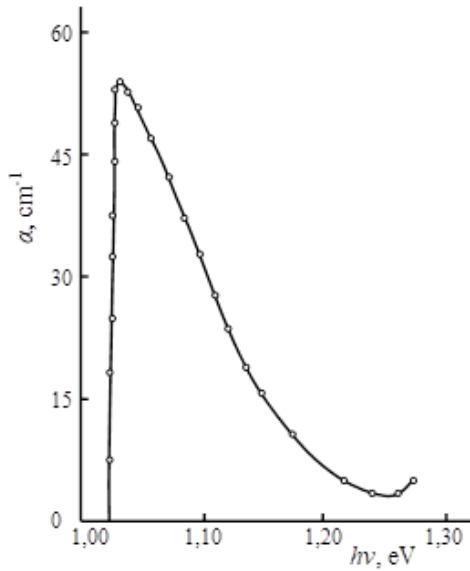


Fig. 2. Impurity absorption spectrum in CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.

To elucidate the recombination mechanism of non-equilibrium carriers, the kinetics of photoconductivity in CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystals was studied under excitation by a pulsed laser. A pulsed Nd:YAG laser (LQ529B) with built-in 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> harmonic generators designed to generate radiation with a wavelength of 1064, 532, 355 nm and with a tunable wavelength in the range from 410-710 nm was used as a radiation source. Pulse duration  $\Delta t = 1 \cdot 10^{-8}$  sec., pulse energy  $\sim 135$  mJ. The photocurrent and laser pulses were recorded using a technique that allowed recording single nanosecond pulses on the screen of a storage oscilloscope (Tektronix TDS-1002B).

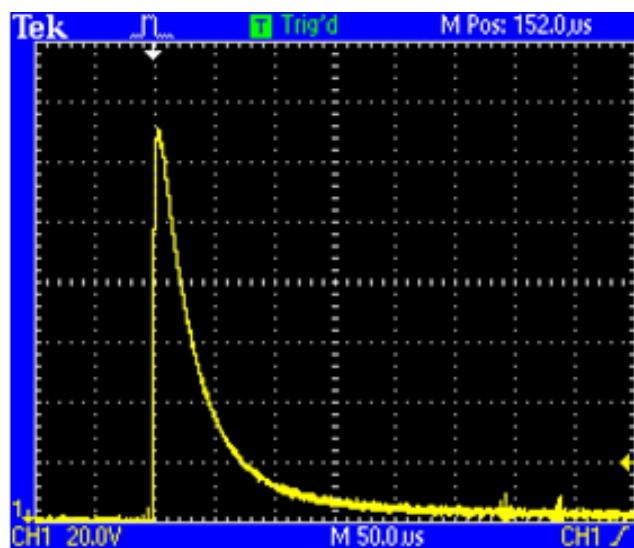


Fig. 3. Kinetics of the photocurrent in CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> at a high level of optical excitation.

As is known, at low levels of excitation, the concentration of non-equilibrium carriers at a given generation rate is determined by the lifetime of carriers that are independent of the level of excitation. However, it is of interest to study recombination processes at high levels of optical excitation, when all impurity levels and levels of the valence band near the ceiling of the zone are emptied.

Fig. 3 shows the relaxation curve of the non-equilibrium photoconductivity of CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> at an average intensity of optical excitation ( $I = 10^{24}$  quantum/cm<sup>2</sup>·s). The relaxation time of the photocurrent is 152 μs, and the lifetime of non-equilibrium current carriers is 20 μs. As can be seen from the relaxation curve, the recombination of non-equilibrium carriers occurs through fast recombination channels. In all likelihood, at a high level of optical excitation, non-equilibrium electrons recombine with holes of the acceptor level and valence band. Such electron-hole recombination should be accompanied by intense radiation. In fact, defective CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> crystals are a strongly luminescent substances.

#### REFERENCES

1. Deng, F., Zhao, L., Luo, X., Luo, S., & Dionysiou, D. D. *Chemical Engineering Journal*, (2018), 333, 423–433.
2. Gannouni, M., Ben Assaker, I., & Chtourou, R. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2015), 40(23), 7252–7259.
3. Kobayakawa, K., Teranishi, A., Tsurumaki, T., Sato, Y., & Fujishima, A. *Electrochimica Acta*, (1992), 37(3), 465–467.
4. Jeong, S., Yoon, H. C., Han, N. S., Oh, J. H., Park, S. M., Min, B. K., ... Song, J. K. (2017). *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(5), 3149–3155.
5. Estévez J., Durán L., Hernández E., Castro J., Meléndez L., Fermín J.R., Durante Rincón C. A Growth, structural, thermal, optical and electrical properties of CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. (2009), Vol. 32, N° 1, 92 – 108.

IOT: 665.765: 404.028.2

## SÜRTKÜ YAĞLARINA SULFONAT AŞQARLARI

P.Ş.MƏMMƏDOVA, S.M.VƏLİYEVA, İ.C.GÜLƏLİYEV, İ.Ə.SƏDIRZADƏ

AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu

Bakı/AZƏRBAYCAN

*aki05@mail.ru*

### XÜLASƏ

Sulfonat aşqarlarının çeşidini genişləndirmək və təsir effektini artırmaq məqsədilə mineral yağıن poliizobutilfenolla qarışıq əsasında onların alınma prosesi işlənib hazırlanmışdır.. Alınmış müxtəlif qələvili sulfonatlar yaxşı fiziki-kimyəvi, funksional xassələrə malikdir və bəzi göstəricilərə görə xarici analoqlar olan OLOA 246B və Hitec 6060M aşqarlarından üstündürlər. Yaradılmış yarımsintetik kalsium sulfonatları çoxfunksiyalı aşqar olaraq sürtkü yağlarının yuyucu, dispersedici, özlülük-temperatur, korroziyaya və oksidləşməyə qarşı xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırır, həm də yüksək termiki stabilliyə malikdirlər.

**Açar sözlər:** çoxfunksiyalı aşqarlar , mineral yağlar, poliizobutilfenol, müxtəlif qələvili sulfonatlar, funksional xassələri.

### СУЛЬФОНАТНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

#### РЕЗЮМЕ

С целью расширения ассортимента сульфонатных присадок и повышения эффективности действия разработан процесс их получения на основе смеси минерального масла и полизобутилфенола. Полученные сульфонаты с различной щелочностью обладают хорошими физико-химическими, функциональными свойствами и по некоторым показателям превосходят зарубежных аналогов – присадок ОЛОА 246В и Hitec 6060M. Разработанные полусинтетические сульфонаты кальция значительно улучшают моющие, диспергирующие, вязкостно-температурные, антикоррозионные и антиокисли-тельные свойства смазочных масел, а также обладают повышенной термостабильностью.

**Ключевые слова:** многофункциональные присадки, минеральные масла, полизобутилфенол, сульфонаты с различной щелочностью, функциональные свойства.

### SULFONATE ADDITIVES FOR LUBRICATING OILS

#### RESUME

In order to expand the range of sulfonate additives and increase the effectiveness of their action, a process has been developed for their preparation based on a mixture of mineral oil and polyisobutylphenol. The obtained sulfonates with different alkalinity have good physicochemical, functional properties and, in some respects, surpass their foreign counterparts - additives OLOA 246V and Hitech 6060M. The developed semisynthetic calcium sulfonates significantly improve the detergent, dispersant, viscosity-temperature, anticorrosion and antioxidant properties of lubricating oils, and also possess increased thermal stability.

**Key words:** multifunctional additives, mineral oils, polyisobutylphenol, sulfonates with varying alkalinity, functional properties.

### Giriş

Müasir dövrdə daxili yanacaq mühərriklərinin yeni və daha güclü növlərinin meydana gəlməsi onlarda istifadə edilən yağların keyfiyyətinə daha ciddi tələblər irəli sürürlür. Belə yağların yaradılmasını müxtəlif funksional təsirə malik yüksək keyfiyyətli aşqarlar olmadan həyata keçirmək mümkün deyil [1]. Bu aşqarlar içərisində sürtkü yağlarının yuyucu-dispersedici xassələrini yaxşılaşdırıran müxtəlif qələvili sulfonat aşqarları xüsusi yer tutur. Hal-hazırda praktikada tətbiq edilən sulfonat aşqarları mineral yağlar və sintetik alkilaromatik

karbohidrogenlərin sulfoturşularının qələvi-torpaq metal (Mg, Ca, Sr, Ba) duzlarıdır [2,3]. Lakin müasir tələblərə cavab verən neft mənşəli sulfonat aşqarları almaq üçün mürəkkəb və çoxmərhələli texnologiyadan istifadə olunur. Bu zaman son məhsulun çıxımının 50-60% olmaqla yanaşı, həm də ətraf mühiti çirkəndirən tullantı kimi xeyli miqdarda turş qudron əmələ gəlir (bəzi hallarda 20%-ə kimi). Bundan əlavə bu növ aşqarlar monofunksional xassəyə malik olub, yağların yalnız yuyucu-dispersedici xassələrini yaxşılaşdırır. Sintetik alkilaromatik karbohidrogenlər əsasında alınan sulfonatlar yüksək fiziki-kimyəvi xassələrə malik olmaqla yanaşı, həm də adı şəraitdə qatı maddələr olub nəqlolunma qabiliyyətinə malik deyirlər. Buna görə də onlara lazımı özlülük-temperatur xassələri vermək üçün sulfoturşuların neytrallaşması və ya neytral sulfonatların karbonatlaşması mərhələlərində durulaşdırıcı kimi müəyyən yağlar əlavə edilir. Bu zaman mineral yağlar sulfolaşma mərhələsində iştirak etmədiyindən onların tərkibindəki alkilaromatik karbohidrogenlər sulfolaşmış, bu da öz növbəsində aşqarların bir sıra göstəricilərinin (məsələn rənginin) pişləşməsinə və onların maya dəyərinin artmasına səbəb olur[4]. Bu səbəbdən sulfonat aşqarlarının çeşidlərinin yenilənməsi, keyfiyyət göstəricilərinin artırılması, sadə alınma texnologiyasının işlənib hazırlanması neft kimyasının aktual problemlərindən hesab edilir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq, tərəfimizdən neft və sintetik xammal qarışığının əsasında yüksək təsirli yeni çoxfuksiyalı sulfonat aşqarları alınması istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır.

### Təcrübi hissə

İllkin xammal olaraq götürülmüş M-8 baza yağı Bakı neftlərinin qarışığından alınır və tərkibində mono- və bitsiklik alkilaromatik karbohidrogenlərin miqdarı 18%-dir. Sintetik xammal - texniki poliizobutilfenol sənayedə fenolun poliizobutilenlə (molyar kütləsi 1600-2300)  $\text{BF}_3$  katalizatorunun iştirakı ilə  $51^\circ\text{C}$  temperaturda, 0.7 MPA təzyiq şəraitində alkilləşməsindən alınır və aşağıdakı fiziki-kimyəvi göstəricilərə malikdir: molyar kütləsi 1810;  $100^\circ\text{C}$  özlülük,  $\text{mm}^2/\text{c}$  –  $138,9 \text{ mm}^2/\text{c}$ , şurasındırma əmsalı  $n_d^{20}$  -1,5012; alışma temperaturu -  $195^\circ\text{C}$ .

Poliizobutilfenol və M-8 baza yağıının 30:70; 40:60; 50:50 kütlə nisbətində qarışqları nonan həlliçisində (1:1 nisbətində)  $35-40^\circ\text{C}$  temperaturda 2 mərhələdə sulfat turşusu ilə sulfolaşdırılır. Bu zaman turş qudronon çıxımı əhəmiyyətli dərəcədə (40-45%) azalır. Turş qudrondan ayrıldıqdan sonra alınmış sulfoturşuların qarışığı  $70-75^\circ\text{C}$ -də kalsium hidroksidin 20%-li sulu məhlulu ilə neytallaşdırılır, qurudulur, mexaniki qarışqlardan təmizlənir və həlliçici qovulur. Təklif olunan üsulla alınmış neytral sulfonatların fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir. Göstəricilərdən görünür ki, yarımsintetik xammal qarışığında poliizobutilfenolun kütlə payı artdıqca neytral sulfonatların çıxımları 87-93%-ə kimi yüksəlir. Hər üç variantda alınmış neytral sulfonatlar öz xassələrinə görə mineral yağı əsasında alınmış aşqardan üstündürlər. Yalnız 50:50% nisbətindəki qarışq əsasında alınmış neytral sulfonat axıcı olmayıb, çətin nəql olunan aşqardır ki, bu da onun tərkibində aktiv maddənin çox olması ilə əlaqədardır. Müəyyən edilmişdir ki, fiziki-kimyəvi xassələrinə görə müasir tələblərə cavab verən sulfonat aşqarı almaq üçün mineral yağıın tərkibinə əlavə edilən sintetik xammalın miqdarı 30-40% olmalıdır.

**Cədvəl 1.** İlkin komponentlərin nisbətinin yarimsintetik neytral sulfonatların göstəricilərinə təsiri

Variant	Reaksiya üçün götürülmüş M-8 yağı və poliizobutilfenol qarışığının nisbəti, % kütlə	Neytral sulfonatın çıxımı, % (xammal qarışığına görə)	Neytral sulfonatların keyfiyyət göstəriciləri		
			Qələvi ədədi, mq KOH/q	Aktiv komponentin miqdarı, %	Mexaniki qarışqların miqdarı, %
I	70 : 30	87	19,3	40,0	0,04
II	60 : 40	91	22,0	43,2	0,05
III	50 : 50	93	23,7	48,5	0,1
M-8 yağı		69	13,5	12	0,8

Orta qələvili (C-150 tipli) aşqar neytral sulfonatın kalsium hidroksidin iştirakı ilə toluol həllədicində promator metanoldan istifadə etməklə 40-45°C-də karbon qazı ilə 1 saat müddətində karbonatlaşma reaksiyası nəticəsində alınır.

Alınmış aşqarların fiziki-kimyəvi və funksional xassələri M-11 yağında standart üsullarla öyrənilmişdir. Yuyuculuq xassəsi П3В qurğusunda ГОСТ 5726-2013, 250°C-də dispersedici xassələr məlum metodla [5], oksidləşməyə qarşı davamlıq ДК-НАМИ cihazında 200 °C-də 30 saat ərzində ГОСТ 11063-77, korroziyaya qarşı xassələri həmin cihazda 25 saat ərzində 140 °C-də ГОСТ 20502-75 təyin edilmişdir. Özlülük-temperatur xassələri M-8 yağında ГОСТ 25371-97 üzrə müəyyən edilir [6].

Alınmış orta qələvili aşqar kalsium karbonatın yağda neytral sulfonatla stabiləşdirilmiş kolloid dispersiyasından ibarətdir [5]. Kolloid stabilliyi həmin aşqarın 15 % distillə suyu ilə 110 °C temperaturda 4 saat ərzində işləməklə məlum üsulla təyin olunur [7]. Parçalanmış məhsul həllədici ilə durulaşdırılır və əmələ gələn çöküntüdən ayrıılır. Həllədici qovulduqdan sonra qələvi ədədi təyin olunur. Kolloid stabilliyi olaraq aşqarın qələvi ədədini ilkin qələvi ədədinə nəzərən azalmasının faizlə göstəricisidir.

Aşqarların termiki stabilliyi derivatoqrafik analiz üsulu ilə ОД-102Т tipli derivatoqraf aparatında hava mühitində qızdırmanın 10°C/dəq sürəti ilə dəyişən dinamik rejimdə öyrənilmişdir. Standart olaraq 160 mq aluminium-oksid əsaslı pəndən istifadə olunub.

### Tədqiqatı nəticələri və müzakirəsi

Alınmış aşqarlar PSK<sub>f</sub> və PS-150<sub>f</sub> tünd-qəhvəyi qatı mayelərdir. Onların ilkin laboratoriya sınaqlarının nəticələri cədvəl 2 və 3-də göstərilmişdir. Müqayisə üçün həmin cədvəllərdə xarici analoqlar olan OLOA 246B (neytral) və Hitec 6060M (orta qələvili) sulfonatların göstəriciləri verilmişdir. Göründüyü kimi, M-8 yağı və poliizobutilfenol qarışığı əsasında alınmış yarimsintetik sulfonatlar yağda tam həll olur, yaxşı fiziki-kimyəvi və funksional xassələrə malikdir. Həmin aşqarlar 5% qatılıqda yağların yuyucu, dispersedici, korroziyaya, oksidləşməyə qarşı xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yüksəldərəq çoxfunksiyalıq göstərir.

**Cədvəl 1.** Neytral sulfonat aşqarlarının fiziki-kimyəvi və funksional xassələri

Pökəzateli	Kalsium sulfonatları	
	PSK <sub>f</sub>	OLOA 246B
Qələvi ədədi, mq KOH/q	26	23
Kütə payı, %		
kalsium sulfonatın mexaniki qarışıqların	75,3 0,07	41,1 0,1
Sulfat külünün miqdarı, %	10,9	8,6
Π13B qurğusunda yuyuculuq xassəsi, ball*	0,5	0,5
250 °C dispersedici xassəsi, % *	50	40
Oksidləşməyə qarşı stabillik: çöküntünün miqdarı, %*	0,7	-

\*M-11 yağı 5% aşqar ilə

**Cədvəl 2.** Orta qələvili sulfonat aşqarlarının fiziki-kimyəvi və funksional xassələri

Göstəricilər	Orta qələvili kalsium sulfonatları	
	PS-150 <sub>f</sub>	Hitec 6060M
Qələvi ədədi, mq KOH/q	153	142
Aktiv komponentin miqdarı, %	33,2	32
Sulfat külünün miqdarı, %	23,8	23,1
Mexaniki qarışıqların miqdarı, %	0,04	0,05
Π13B qurğusunda yuyuculuq xassəsi, ball*	0	0,5
250 °C dispersedici xassəsi, % *	70	60
Qurğunun üzərində korroziya, q/m <sup>2</sup> *	42	85
Oksidləşməyə qarşı stabillik: çöküntünün miqdarı, %	0,3	0,6
Kolloid stabilliyi, %	81	76

\*M-11 yağı 5% aşqar ilə

Aşqarsız yağda yuyuculuq xassəsi 5,0-6,0 bal olduğu halda, sintez edilmiş sulfonatlarda bu göstərici 0,5-0 bal təşkil edir.

Yeni kalsium sulfonatları bəzi keyfiyyət göstəricilərinə görə analoqlardan daha üstündürler. Belə ki, PS-150<sub>f</sub> aşqarı üçün 250 °C-də dispersedici xassə 70 %, kolloid stabilliyi 81% olduğu halda, Hitec 6060M aşqarı üçün bu göstəricilər müvafiq olaraq 60 və 76% təşkil edir.

Yaradılmış aşqarlar məlum sulfonatlardan fərqli olaraq yağların özlülük-temperatur xassələrini yaxşılaşdırır. Belə ki, PSK<sub>f</sub> və PS-150<sub>f</sub> aşqarları 5% qatılıqda M-8 yağıın özlülük indeksini 75-dən 83 və 85 vahidə qədər yüksəldir

Termoanalitik tədqiqatların nəticələri göstərmüşdür ki, alınmış yarımsintetik sulfonatlar yüksək termiki stabilliyə malikdir və bu göstəriciyə görə xarici analoqdan üstündürler. Məsələn, PSK<sub>f</sub>, PS-150<sub>f</sub>, Hitec 6060M aşqar nümunələrinin 50% kütə itkisi müvafiq olaraq 400, 430 və 390°C müşahidə olunur, bu da onların yüksək temperatur şəraitində işləyən motor yağlarında tətbiqinə imkan verir.

Alınmış aşqarların yüksək təsir effektliyi onların tərkibində fenol hidroksilin, poliizobutil radikalının və sulfonat fragmentin birgə mövcudluğu ilə izah etmək olar.

Beləliklə, M-8 yağıın poliizobutilfenolla qarışıığı əsasında müxtəlif qələvili yarımsintetik sulfonat aşqarlarının nisbətən sadə alınma prosesi işlənib hazırlanmışdır. Yaradılmış yeni kalsium sulfonatları keyfiyyət göstəricilərinə görə müasir tələblərə cavab verir və xarici analoqlardan üstündürler.

**İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT**

1. В.М.Фиалко. Импортозамещение в области присадок к маслам, Мир нефтепродуктов, 2013, № 2, с. 40-43
2. В.Д.Суховерхов, И.М.Василькевич. Современные аспекты производства и применение масел и присадок к ним, Мир нефтепродуктов, 2008, № 6, с. 31-35
3. А.Н.Агаев., С.М.Велиева., Н.Н.Зейналова., И.Д.Кулалиев Гидроксиалкилбензил- сульфонаты как многофункциональные присадки к смазочным маслам // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82, вып. 11, с. 1926-1928.
4. К.И. Садыхов. Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам. Баку: Элм, 2006, 180 с.
5. О.Л. Главати. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам. Киев: Наукова думка, 1989, 183 с.
6. Нефтепродукты: Масла. Смазки. Присадки. 1987. М.: Стандарты, ч. 3, с.144-147.
7. С.М.Велиева., Н.Н.Зейналова., И.Д.Кулалиев., А.Н.Агаев. Исследование коллоидной стабильности гидроксиалкилбензилсульфонатных присадок // Азербайджанское Нефтяное Хозяйство. 2011, №2, с. 60-63.

IOT 678.744.342:547.9

# POLİPROPİLEN MAKROMONOMERİNİN STİROL İLƏ BİRGƏPOLİMERİNİN ALINMASI VƏ TƏDQİQİ

**Vüsalə M. DOSTUYEVA**

AMEA Polimer Materialları İnstitutu

Sumqayıt, Azərbaycan

*azeri-77@inbox.ru***XÜLASƏ**

Məqalədə polipropilen makromonomerinin ( $M_1$ ), stirol ( $M_2$ ) ilə radikal bırgəpolimerləşmə reaksiyasının xüsusiyyətləri və alınan bırgəpolimerin bəzi fiziki-mexaniki xassələrinin tədqiqinin nəticələri müzakirə edilir. Mayo-Lyuis üsulu ilə monomerlərin bırgəpolimerləşmə sabitləri hesablanmışdır. Monomerlərin bırgəpolimerləşmə reaksiyasında nisbi aktivliklərinin qiymətləri uyğun olaraq  $r_1=0.02$  və  $r_2=9.20$  təşkil edir. Alınan nəticələr göstərir ki, birgə polimerləşmə reaksiyasında polipropilen makromonomeri özünün makroradikalına praktik olaraq birləşmir, yalnız sonomomer radikalına birləşir. Göstərilmişdir ki, bırgəpolimerləşmə reaksiyasında əsasən blok bırgəpolimer alınır. İlk monomer qarışığında polipropilen makromonomerinin nisbi miqdarının artması ilə bırgəpolimerləşmə reaksiyasının sürəti və molekul kütləsi kəskin azalır. Bu fakt polipropilen makromonomerinin radikal bırgəpolimerləşmə reaksiyasında zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsində aktiv iştirak etməsi ilə izah edilir.

**Açar sözlər:** polipropilen makromonomeri, stirol, stirol bırgəpolimeri, monomerlərin nisbi aktivlikləri.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА МАКРОМОНОМЕРА  
ПОЛИПРОПИЛЕНА СО СТИРОЛОМ**
**РЕЗЮМЕ**

В статье рассматривается особенность реакции радикальной сополимеризации макромономера полипропилена ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ ) и результат исследования некоторых физико-механических свойств полученного сополимера. По методу Майо-Льюиса были рассчитаны константы сополимеризации мономеров. В реакции сополимеризации мономеров значения относительной активности составляют соответственно  $r_1 = 0,02$  и  $r_2 = 9,20$ . Полученные результаты показывают, что в реакции сополимеризации макромономер полипропилена практически не связывается со своим макrorадикалом, а связывается только с радикалом сономомера. Было показано, что в реакции сополимеризации получают в основном блок сополимер. По мере того как относительное количество полипропиленового макромономера в исходной смеси мономеров увеличивается, скорость и молекулярная масса реакции сополимеризации резко уменьшается. Этот факт объясняется активным участием макромономера полипропилена в реакции радикальной сополимеризации в переносе цепи с мономером.

**Ключевые слова:** полипропиленовый макромономер, стирол, сополимер стирола, относительная активность мономеров.

**OBTAINING AND RESEARCH OF THE COPOLYMER OF POLYPROPYLENE  
MACROMONOMER WITH STYROL**  
**ABSTRACT**

The article discusses the peculiarity of the reaction of radical copolymerization of polypropylene macromonomer ( $M_1$ ) with styrene ( $M_2$ ) and the result of the study of some physico-mechanical properties of the obtained copolymer. According to the Mayo-Lewis method, monomer copolymerization constants were calculated. In the copolymerization reaction of monomers, the relative activity values are  $r_1 = 0.02$  and  $r_2 = 9.20$ , respectively. The obtained results show that in the copolymerization reaction, the polypropylene macromonomer practically does not bind to its macroradical, but only binds to the comonomer radical. It has been shown that in the copolymerization reaction a block copolymer is mainly obtained. As the relative amount of polypropylene macromonomer in the initial monomer mixture increases, the rate and molecular weight of the copolymerization reaction decreases sharply. This fact is explained by the active participation of the polypropylene macromonomer in the radical copolymerization reaction in chain transfer with the monomer.

**Keywords:** polypropylene macromonomer, styrene, styrene copolymer, relative activity of monomers.

## GİRİŞ

Polipropilen (PP) ən çox istehsal sahəsinə malik və geniş istifadə olunan polimerlərdən biri hesab olunur. Onun fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələri olduqca müxtəlif sahələrdə tətbiq olunmasına imkan verir. PP-nin modifikasiyası sayəsində ondan daha qiymətli məhsulların alınması və onların tətbiq sahəsinin genişlənməsi mümkün olmuşdur. PP makromolekullarının uc manqalarına bioloji aktiv qrupların birləşməsilə antibakterial polimerlər və onlar əsasında antibakterial kompozisiya materiallarının alınması və ya uc manqalarında doymamış rabitələrin yaradılması ilə makromonomerlərin alınması buna misal ola bilər [1]. Makromonomerlərin funksionallaşdırılması və birgəpolimerləşməsi prosesləri isə öz növbəsində daha qiymətli məhsulların alınması üçün yeni imkanlar yaradır. Bəzən makromonomerlərdən digər polimerlərin modifikasiyası üçün istifadə olunur. Bu tip modifikasiyaya misal olaraq polistirolun (PS) plastikləşməsi üsullarını göstərmək olar.

PS sənayenin bir çox sahələrində geniş istifadə olunmasına baxmayaraq zərbəyə və istiliyə qarşı davamsız olması onun tədbiq sahəsini məhdudlaşdırır. PS-un bu çatışmamazlığını aradan qaldırmaq üçün onun birgəpolimerlərindən və ya digər polimerlərlə qarışığından istifadə olunur [2].

Ədəbiyyatda stirol əsaslı birgəpolimerlərin elastikliyini artırmaq məqsədilə daxili plastifikator rolunu oynayan somonomerlərdən istifadə olunması barəsində məlumat vardır. Plastikləşdirici somonomer olaraq izobutilen, butadien, 1-buten, 3-metil-1-buten, 1-penten, 4-metil-1-penten, 1-hek-sen, 5-metil-1-heksen, 4-etyl-heksen, 1-okten, 1-dodesen, 3-fenil-propen, onların qarışığını və s. alfaolefinlərdən istifadə olunması təklif olunmuşdur [3,4]. 1-Heksendən alınan polimerlər aşağı şüşələşmə temperaturu və yüksək elastiki xassələrilə xarakterizə olunur. Ondan alınan birgəpolimerlərdə isə 1-heksen özünü daxili plastifikator olaraq göstərir [5].

Digər müəlliflər tərəfindən funksionallaşmış stirol birgəpolimerləri almaq üçün izoolefinlər və onların NH, oksigenli və ya kükürdlü törəmələrindən istifadə olunması təklif edilmişdir [6].

Daxili plastifikator rolunu oynayan monomerlərdən alınan birgəpolimerlər yüksək elastikliyə malik olmaqla yanaşı aşağı şüşələşmə temperaturuna malik olurlar. Bu çatışmamazlığı üçlü birgəpolimerlərin alınması yolu ilə aradan qaldırmaq mümkündür. Buna misal olaraq üç monomerin- akrilonitril, butadien və stirolun iştirakı ilə alınan birgəpolimerləri (ABS) göstərmək olar.

Təqdim edilən məqalə polipropilen makromonomerinin (PPMM) stirol ilə birgəpolimerləşməsi reaksiyalarının xüsusiyyətləri və alınan birgəpolimerlərin bəzi xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Tədqiqatın məqsədi modifikasiya yolu ilə zərbəyə davamlı polistirolun alınmasıdır.

## TƏCRÜBİ HİSSƏ

### *İstifadə edilmiş cihazlar və reagentlər*

PPMM polipropilenin xüsusi şəraitdə termiki destruksiyası yolu ilə alınır [7]. Orta molekul kütləsi 400-600, molekul kütlə paylanması 1.1-ə yaxındır. Ərimə temperaturu 70-72°C-dir.

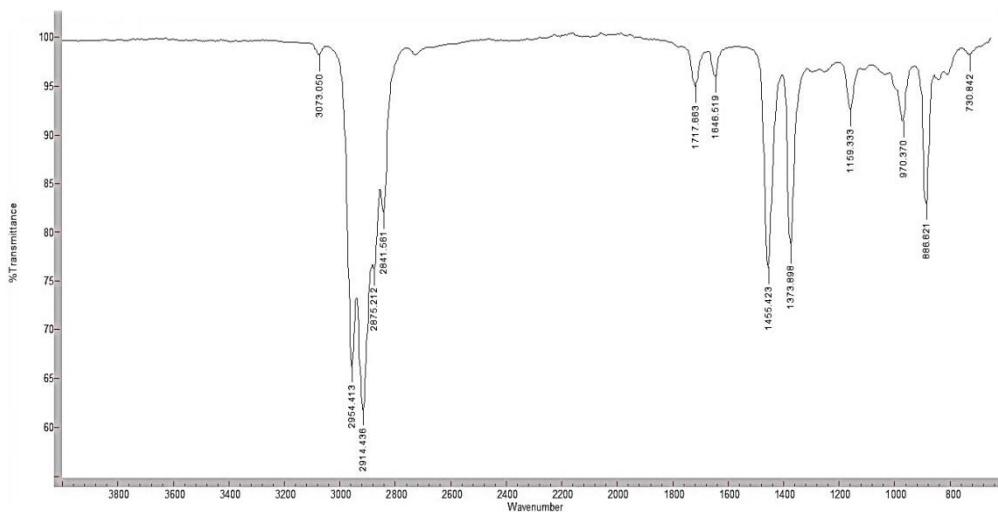
PPMM-in stirol ilə birgəpolimerləşməsi reaksiyası ampulada, kütlədə 0.2% benzoil peroksidi (BP) iştirakı ilə 75°C-də 24 saat müddətində həyata keçirilmişdir. Birgəpolimer rəngsiz toz halında olub aromatik həllədicilər və dekanda yaxşı həll olur. Birgəpolimerləşmə sabitləri Mayo-Lyuis tənliyi ilə hesablanmışdır.

Birgəpolimerin xarakteristik özülülüyü dekan məhlulunda Ubbelod vizkozimetrində təyin edilmişdir.

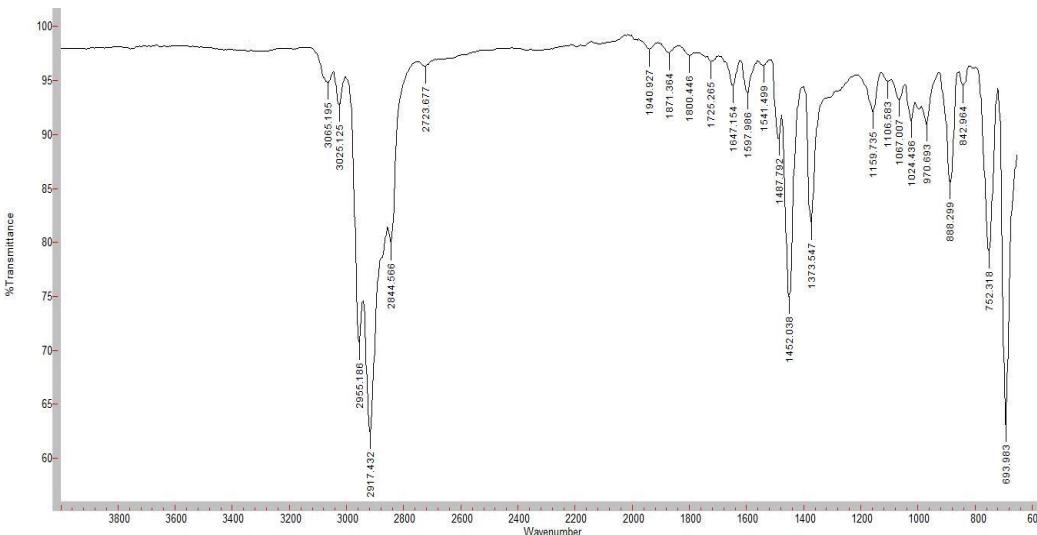
Monomer və birgəpolimerin İQ-spektrləri „Agilent Technologies“ firmasının “Agilent Cary 630 FTIR” spektrometrində 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  diapazonunda çəkilmişdir. Keyfiyyətli nazik təbəqə əmələ gətirməyən nümunələr üçün isə onların ZnSe ilə nazik toz halına salınmış qarışığından vakuumda presləməklə şəffaf həblər alınmış və İQ-spektrləri çəkilmişdir.

## NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Birgəpolimerin tərkib və quruluşu İQ-spektrlərin köməyiylə müəyyən edilmişdir (şək.1). Birgəpolimer və PPMM-in İQ-spektrlərinin müqayisəsindən göründüyü kimi PPMM-in İQ-spektrindən fərqli olaraq birgəpolimerin spektrlərində əvəz olunmuş benzol həlqəsinə aid udulma zolaqları ( $693 \text{ cm}^{-1}$ ), həm də oliqopropilenə aid ( $2955, 2917, 2844 \text{ cm}^{-1}$ ) udulma zolaqları vardır.



Şək. 1a. Oliqopropilenin İQ-spektri



Şəkil 1b. PPMM və St birgəpolimerinin İQ-spektri

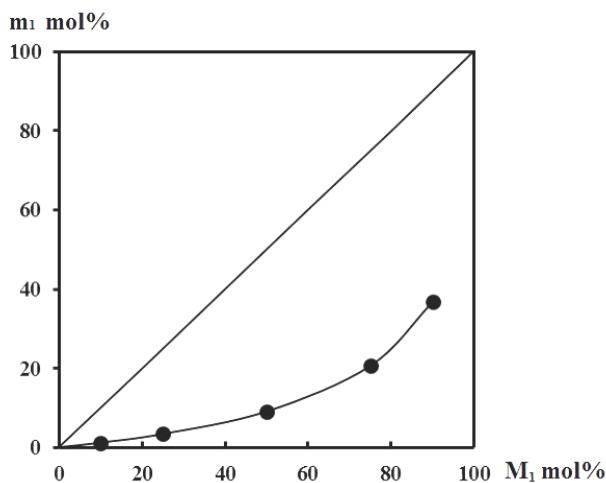
Birgəpolimerləşmə reaksiyasında monomerlərin nisbi aktivlikləri, birgəpolimerləşmə sabitləri Mayo-Lyuis tənliyilə hesablanmışdır ( $r_1=0.02$  və  $r_2=9.2$ ). Nəticələr 1-ci cədvəldə göstərilmiş

dir. Məlum olmuşdur ki, polipropilen makromonomeri həm homo, həm də birgəpolimerləşmədə passiv rol oynayır.

**Cədvəl 1.** PPMM ( $M_1$ ) ilə St-un ( $M_2$ ) birgəpolimerləşmə reaksiyasında monomerlərin nisbi aktivliklərinin hesablanması üçün göstəricilər (kütlədə,  $T=70^\circ\text{C}$ , iniiator-BP-0.2%, reaksiya müddəti-1 saat;  $v_e$ -monomer  $L_{M_1}$  bloklarının nisbəti;  $R$ -Harvurdun blok əmsalı)

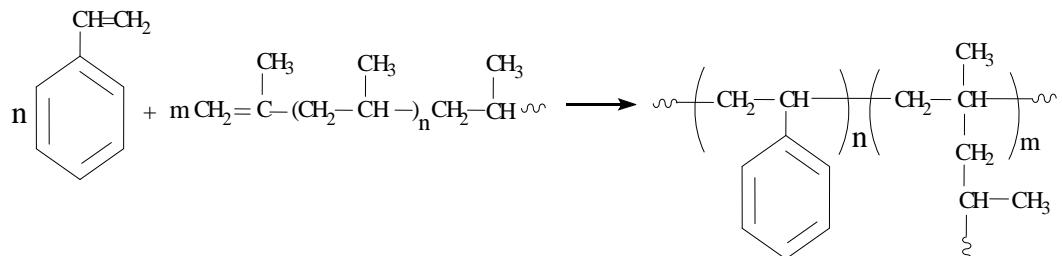
Başlanğıc monomer qarışığının tərkibi, mol%	Çıxım, %	Birgəpolimerlərin tərkibi, mol%		$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Birgəpolimerlərin mikroquruluşu		
$M_1:M_2$		$m_1$	$m_2$				$L_{M_1}$	$L_{M_2}$	$R$
10:90	11.2	1.19	98.81				1.113	91.8	2.409
25:75	8.5	3.38	96.62				0.34	0.36	7.074
50:50	7.8	9.09	90.91	0.02	9.2	0.184	1.02	10.2	17.825
75:25	6.6	20.69	79.30				3.06	3.4	9.127
90:10	5.4	36.91	63.09				9.18	1.133	10.415

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi adı keçən monomerlərin birgəpolimerləşməsi zamanı St monomerinin ( $M_2$ ) nisbi aktivliyi daha yüksəkdir. Buna səbəb ümmiyətlə St-un yüksək aktivliyə malik olması və digər tərəfdən yüksək molekul kütləyə malik alfa-olefinlərin radikal polimerləşmədə passiv olmasınadır.



Şəkil 2. PPMM ilə St-un birgəpolimerləşməsi reaksiyalarında birgəpolimerlərin tərkibinin ilkin monomerin tərkibindən asılılıq əyrisi

PPMM üçün nisbi aktivliyin qiymətinin sıfır yaxın olması blok birgəpolimerlər alınması ehtimalının yüksək olduğunu göstərir. Makromolekulların birgəpolimerləşmə sabitləri əsasında hesablanmış mikroquruluş parametrləri də deyilən fikirləri təsdiq edir.



Alınmış birgəpolimerlərin bəzi xassələri tədqiq olunmuşdur. Nəticələr uyğun olaraq 2-ci cədvəldə öz əksini tapmışdır.

**Cədvəl 2.** PPMM-nun ( $M_1$ ) stirol ( $M_2$ ) ilə birgəpolimerləşmə reaksiyasında alınan birgəpolimerin xassələrinə onların tərkibinin təsiri. Həllədici- PPMM,  $T=70^{\circ}\text{C}$ , reaksiya müddəti – 8 saat

Nº	Monomer qarışığında PPMM-nun miqdari, kütlə %	Birgəpolimerin tərkibində PPMM manqalarının miqdari, kütlə %	Çıxım, %	$[\eta]$ dl/q.	Özülü axıcılıq T, $^{\circ}\text{C}$
1	0.0	0	88.60	0.78	143
2	5.0	0.30	18.70	0.46	128
3	10.0	1.25	14.23	0.32	113
4	25.0	2.15	11.00	0.20	108
5	50.0	4.26	10.43	0.12	102

Cədvəldən göründüyü kimi, monomer qarışığında PPMM-in nisbi miqdarı artdıqca reaksiya çıxımı və birgəpolimerlərin xarakteristik özülülüyü, buna uyğun olaraq da orta molekul kütləsinin kəskin azalması müşahidə olunur. Buna səbəb birgəpolimerləşmə reaksiyalarında zəncirin PPMM vasitəsilə ötürülməsi reaksiyalarının üstünlük təşkil etməsidir.

### ƏDƏBİYYAT

- Пат. РФ № 2 193 569. Способ получения полиальфаолефиновых агентов, снижающих сопротивление течению, и состав, содержащий такие агенты / Иатон Геральд Б. (US), Монахан Майкл Дж. (US), 2002.
- Сухинина Ольга Анатольевна. Химическая модификация полистирола и сополимеров стирола кандидата химических наук, Москва, год 1999.
- Семенъчева Л.Л., Артемов А.Н., Мойкин А.А. и др. Синтез сополимеров стирола и его аналогов компенсационным способом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». - 2016. - Т. 8, № 2. - С. 5-14.
- Зильберман Е.Н. // Высокомолек. соед. 1979. Т.21 Б. Н-1. с. 33-36.
- Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б. Основы технологии полистирольных пластиков / - СПб.: Химиздат, 2005. - 300 с.
- Пат. RU2 192 433 / Функционализированные полимеры и сополимеры стирола / пэйтил Эбхименю О. (US), 2002.11.10.
- Расулзаде Н.Ш., Гатамов М.М., Гулеч М.Г.Г. Получение синтетического углеводородного масла путем крекинга этилен-пропиленовых сополимеров при пониженном давлении / V научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (сб. науч. работ). Журн. Евразийский Союз Ученых. 2015. № 1-2 (18). С. 91-93.

**UOT: 537.226.83****PACS: 72.80.Tm**

## STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON PVDF/Cu.

**HAJIYEVA F.V**

Department Chemical Physics of Nanomaterials, Baku State University,

Baku, AZERBAIJAN

*flora\_1985@mail.ru, fhajiyeva@bsu.edu.az***ABSTRACT**

In the present work polymer nanocomposites based on PVDF and copper nanoparticles were obtained by the combining of ex-situ and hot pressing methods. The structure and thermal properties of polymer nanocomposites were investigated. It was found that with an increase in the concentration of Cu in PVDF polymer matrix, the crystallization and melting temperature of nanocomposites shifts to high temperatures. This shift is due to the fact that nanoparticles play the role of a nucleating agent in the formation of the supramolecular structure of the polymer. It was found that with the introduction of copper nanoparticles into the PVDF matrix, the crystallinity degree of PVDF/Cu nanocomposites increases to 1% of the content of copper nanoparticles in the polymer, then decreases.

**Keywords:** nanocomposite, polyvinilidenefluoride, polymer, nanoparticles, copper.

### **PVDF/Cu ƏSASLI POLİMER NANOKOMPOZİTLƏRİN QURULUŞU VƏ TERMİKİ XASSƏLƏRİ**

#### XÜLASƏ

Verilmiş işdə PVDF və mis nanohissəcikləri əsasındaki polimer nanokompozitlər birgə ex-situ və istidən pressləmə üsullarının kombinasiyası ilə alınmışdır. Polimer nanokompozitlərin quruluşu və termiki xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, PVDF matrisində mis nanohissəciklərinin miqdari artlıqca polimer nanokompozitlərin ərimə və kristallaşma temperaturları yüksək temperaturlara doğru sürüşür. Bu isə onu göstərir ki, mis nanohissəcikləri PVDF matrisində polimerin üstmolekulyar quruluşunun formalışmasında çox yaxşı quruluşformalaşdırıcı rolunu oynayır. Həmçinin təyin edilmişdir ki, mis nanohissəciklərinin PVDF daxil etdikdə nanokompozitlərin kristallaşma dərəcəsi Cu nanohissəciklərinin 1% miqdarına qədər artır, daha sonrakı azalmağa başlayır.

**Açar sözlər:** nanokompozit, polivinilidenflüorid, polimer, nanohissəcik, mis.

### **СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ PVDF/Cu.**

**РЕЗЮМЕ**

В настоящей работе полимерные нанокомпозиты на основе ПВДФ и наночастиц меди были получены сочетанием методов ex-situ и горячего прессования. Исследованы структура и термические свойства полимерных нанокомпозитов. Было обнаружено, что с увеличением концентрации Cu в полимерной матрице ПВДФ температура кристаллизации и плавления нанокомпозитов смещается в сторону высоких температур, что объясняется тем, что наночастицы играют роль зародышеобразователя при формировании надмолекулярной структуры полимера. Установлено, что с введением наночастиц меди в матрицу ПВДФ степень кристалличности нанокомпозитов на основе ПВДФ/Си увеличивается до 1% от содержания наночастиц меди в полимере, а затем уменьшается.

**Ключевые слова:** нанокомпозит, поливинилиденфторид, полимер, наночастица, медь.

### **1. INTRODUCTION**

Currently, one of the promising areas in polymer and materials science is the development and production of a new class of materials - polymer nanocomposites. The unique properties

of such nanocomposites are due not only to the extremely small sizes of nanoparticles but also to the structural features of the polymer matrix. The polymer matrix allows nanoparticles to be organized into supramolecular structures, which enhances the unusual properties of nanoparticles. Polymer compositewith filler in the form of nano-dispersed particles is promising for use as new conductive, photosensitive, magnetic, catalytic, and other materials that combine the properties of both a polymer medium and filler. Such materials exhibit optical, catalytic, magnetic, and sensory properties that are unusual in comparison with bulk materials [1].

This paper is devoted to the experimental study of the structure and thermal properties of nanocomposites based on the thermoplastic polymer PVDF and Cu nanoparticles. Furthermore, was identified the relationship between changes in the properties and structure of these nanocomposite.

## 2. EXPERIMENTAL PART.

### 2.1. MATERIALS.

Copper sulphate chloride ( $\text{CuSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 98% chemically pure, Merck CAS № 7758-99-8); sodium tetrahydroborate ( $\text{NaBH}_4$ , 632287 Aldrich); sodium oleate (PLC Pcode  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$  PLC 113655, 98% chemically pure)were used for copper nanoparticles synthesis.Polyvinylidene fluoride (PVDF, Solvay 6020/1001) and dimethylformamide (Daejung CAS No. 68-12-2) were used for the synthesis of polymer nanocomposites. All chemicals were of analytical grade and were used as received without further purification.

### 2.2. SYNTHESIS OF POLYMER NANOCOMPOSITES.

The Cu nanoparticles were synthesized by a chemical reduction process[2]. The synthesis of polymer nanocomposites based on PVDF/Cu was carried out as follows: 0.1 g of PVDF was dissolved in dimethylformamide at room temperature. Copper nanoparticles are added to the polymer solution at various weight contents of Cu and are mixed for an hour until a homogeneous mixture is obtained.The obtained homogeneous mixture was transferred to a Petri dish and dried for several days. The nanocomposites were dried in a vacuum oven at a temperature of 120°C for an hour to remove the solvent from the system completely. Then, at the melting point of PVDF (180°C) and under the pressure of 10 MPa, thin nanocomposite films with a thickness of 100  $\mu\text{m}$  were obtained. The films were cooled in water; the cooling rate was 200°C/min.

### 2.3. CHARACTERIZATION OF POLYMER NANOCOMPOSITES

To determine the crystalline structure of the pure PP and the nanocomposites, X-ray diffraction was used. The samples were evaluated in a diffractometerRigaku Mini Flex 600 XRD, operated at a current intensity of 15 mA and a voltage of 30 kV to obtain the radiation corresponding to the Cu  $\text{K}\alpha$  at a longitude wave of  $1.54056\text{\AA}^0$ . The samples were scanned in the 10° - 100° range of Bragg angle  $2\theta$ . The scanning speed was 0.02° /s.The morphology of the polymer nanocomposites were determined through a scanning electron microscope model Jeol JSM-7600 F. The images of the nanocomposite samples wastaken by the use of scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM-7600 F). Scanning was performed in secondary electron detecting (SEI) mode at an accelerating voltage of 15 kV and a working distance of 4.5 mm. Energy dispersive micro-X-ray analysis was performed using the device X-Max 50 (Oxford Instruments). The polymorphic structure, melting temperature, crystallization temperature, and degree of crystallinity of all the samples were determined by means of differential scan-

ning calorimetry (DSC 2920 calorimeter, TA Instruments). The heating and cooling rate were set at 10°C/min, and high purity nitrogen with a flow rate of 70 mL/min was used to avoid oxidation of the samples, and 10 mg of each sample was first melted by heating up to 200°C from -40 °C (5 minutes hold), and then they were crystallized by cooling to -40 °C (5 minutes hold). Melting and crystallization temperatures were determined and the degree of crystallinity of the samples was calculated according to Equation (1):

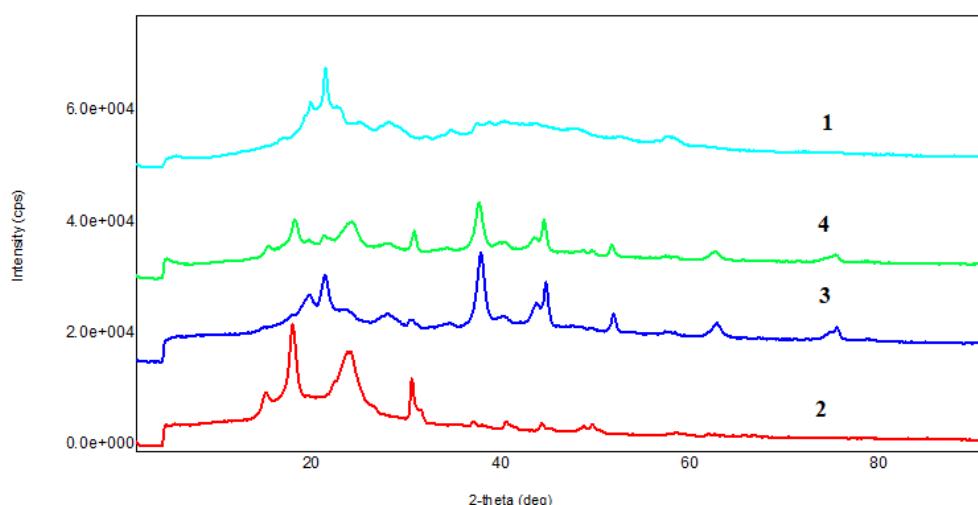
$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_{\text{sample}}}{\Delta H_{\text{sample}}^0} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

where  $\Delta H_m$  represents the experimental enthalpy of melting of the sample (J/g),  $\Delta H_m^0$  the enthalpy of melting for 100% crystalline PVDF, equal to 165 J/g.

Thermogravimetric analysis of samples was performed using an SDT Q600 (TA Instruments) analyzer. Nanocomposites samples were heated from 30°C up to 650°C under a nitrogen flow rate of 100 mL/min and with a heating rate of 10°C/min.

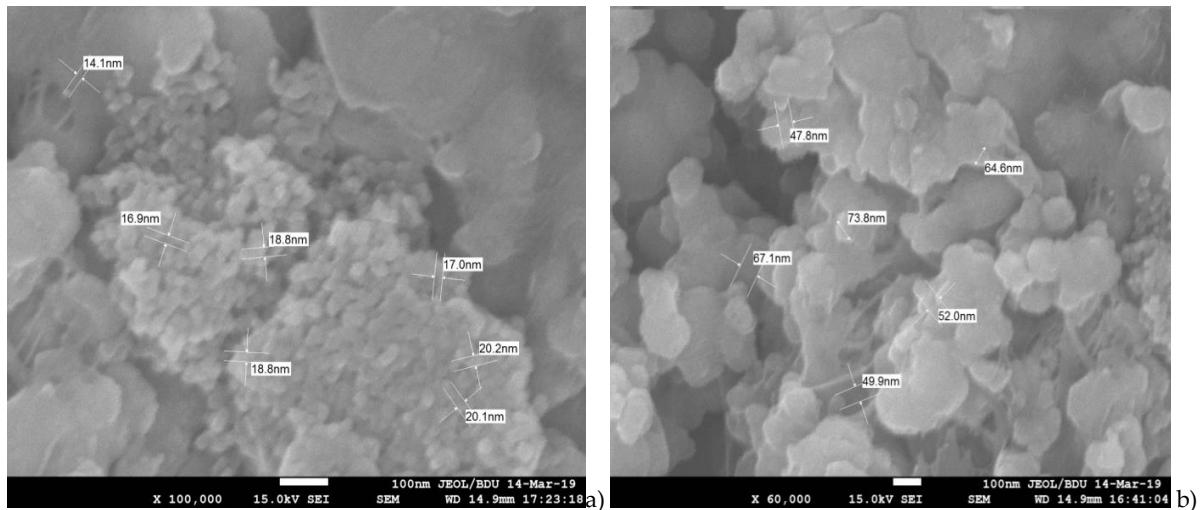
### 3. RESULTS AND DISCUSSION:

Figure 1 shows the diffraction patterns of polymer nanocomposites based on PVDF / Cu. It was found that with an increase in the copper content in PVDF, the intensity of the peaks at 2θ equal to 18.5° and 26.8° increases, and the intensity of the peak at 20° decreases. Also, the intensity of the peak at 20.6° with an increase in the content of copper nanoparticles in PVDF increases. The peaks at 2θ equal to 18.5°, 20° and 26.8° belong to the α-phase of PVDF, and the peak at 20.6°-β-phase to PVDF. Consequently, the introduction of copper nanoparticles into the PVDF matrix changes the ratio of the α and β phases of PVDF. As can be seen, with the introduction of copper nanoparticles into the PVDF matrix, the fraction of the crystalline phase increases, while the fraction of the amorphous phase decreases. The diffraction patterns of polymer nanocomposites exhibit peaks at 42.94° (111), 50.71° (200), and 73.84° (220), which belong to cubic copper nanoparticles. Also on the diffraction pattern at 2θ equal to 36.64° and 61.66° peaks are observed belonging to particles of copper oxide CuO. It is assumed that the surface of the nanoparticles, partially oxidized, is covered with copper oxide [2].

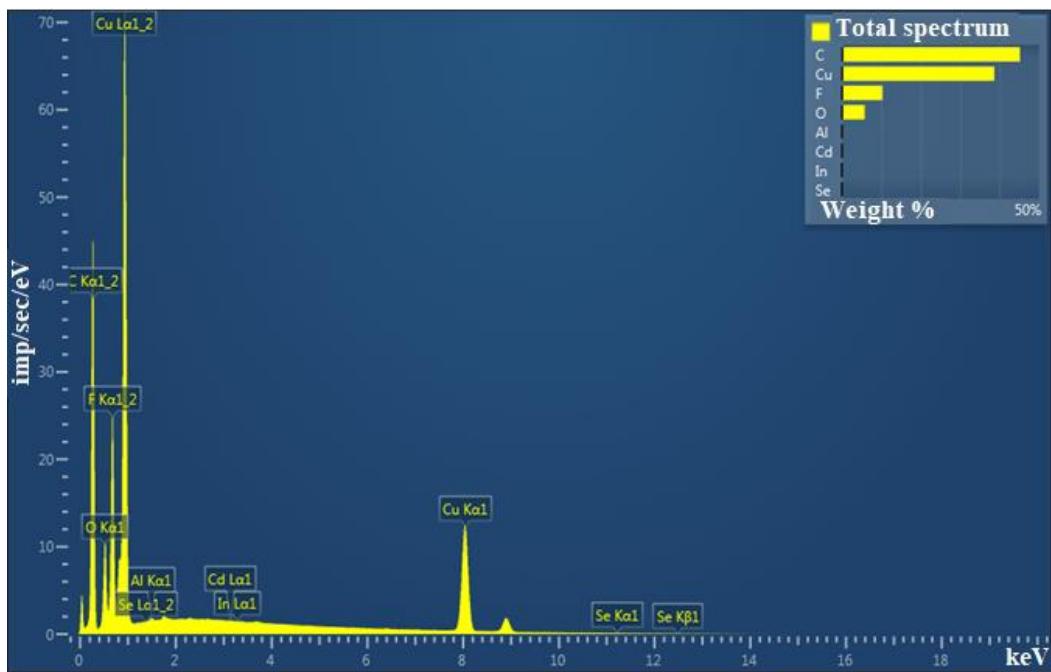


**Fig.1.** Diffraction patterns of polymer nanocomposites based on PVDF/Cu: 1. PVDF; 2. PVDF/1%Cu; 3.PVDF/3%Cu; PVDF/5%Cu.

Figure 2 shows SEM images of PVDF/Cu-based polymer nanocomposites. As can be seen from the figure, with an increase in the content of Cu nanoparticles, they are somewhat agglomerate. At low concentrations, Cu nanoparticles are located more isolated, while at high concentrations, they are combined into clusters. So, for a nanocomposite based on PVDF/1% Cu, the average size of nanoparticles is 14-20 nm, and at 10% -50-74 nm. Fig. 3 and 4 show the EDS spectrum and mapping by elements for nanocomposites based on PVDF/Cu. As can be seen from the EDS spectrum and mapping by elements, the PVDF matrix contains mainly Cu nanoparticles, i.e. the nanocomposite consists mainly of copper nanoparticles. The signal of the Al element in the EDS spectrum appears from the substrate on which the polymer nanocomposite is applied [3,4].



**Fig. 2.** SEM images of polymer nanocomposites based on: a) PVDF/1% Cu; b) PVDF/10% Cu.



**Fig.3.** EDS spectrum of a polymer nanocomposite based on PVDF/Cu.

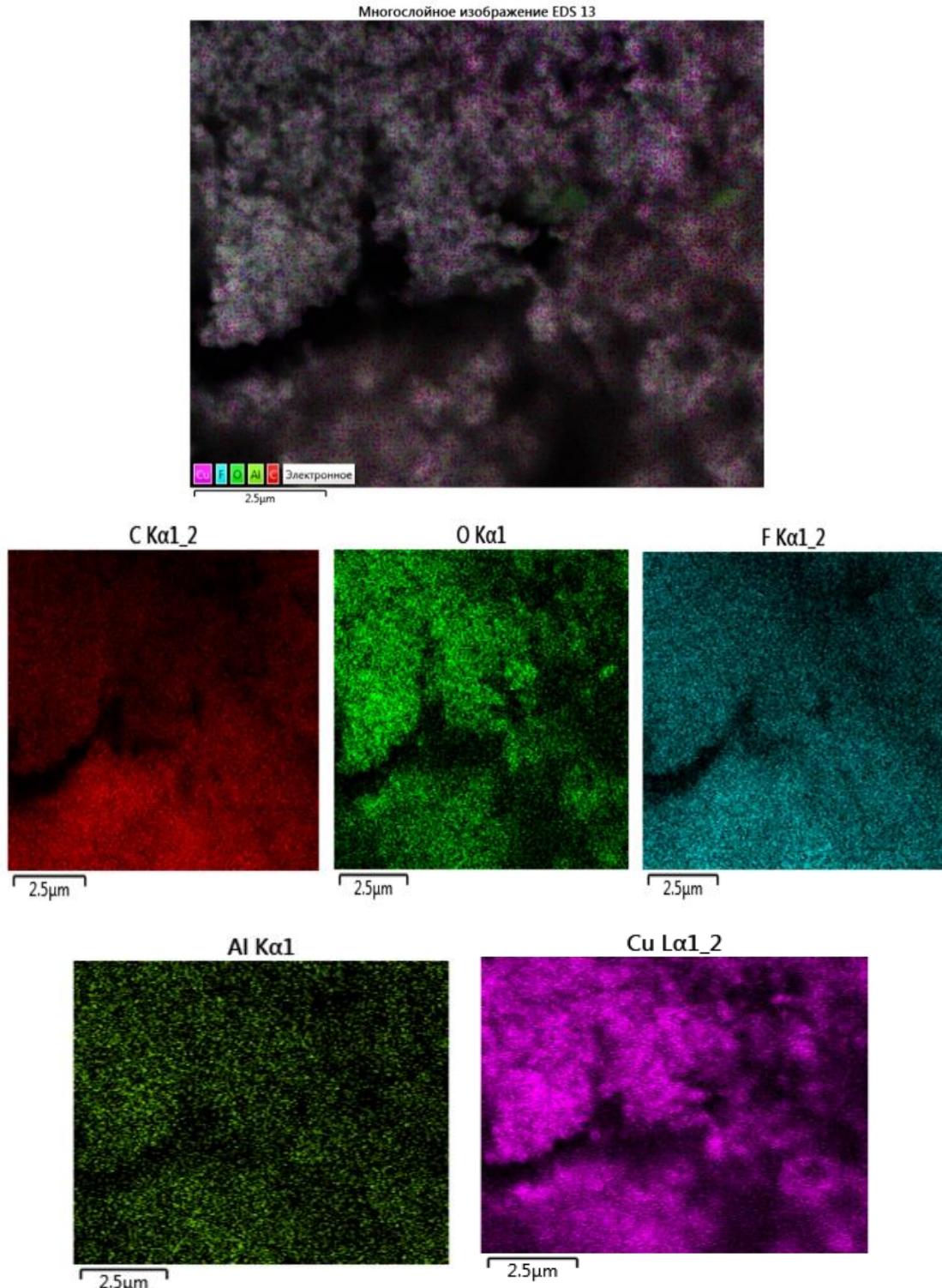
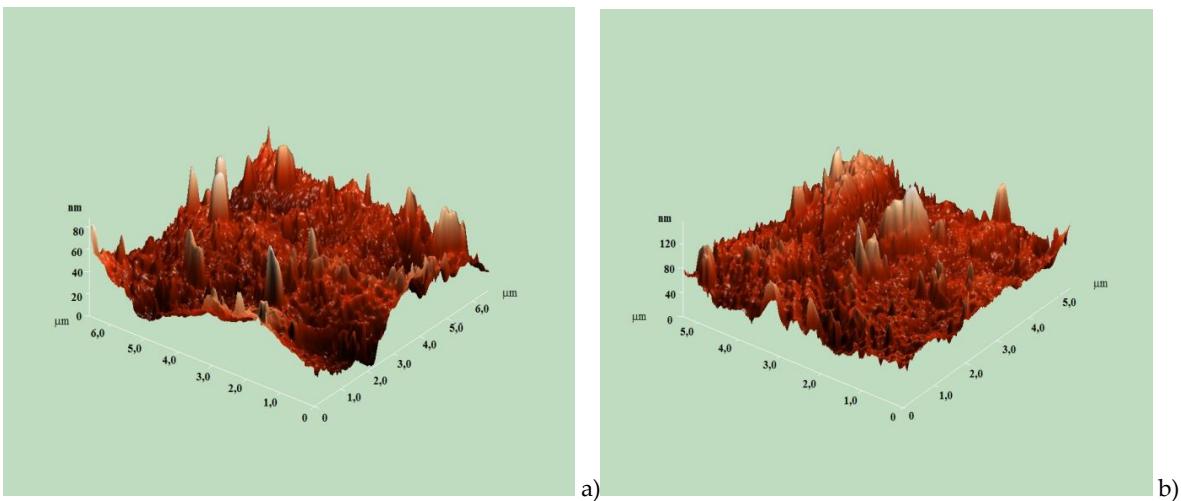
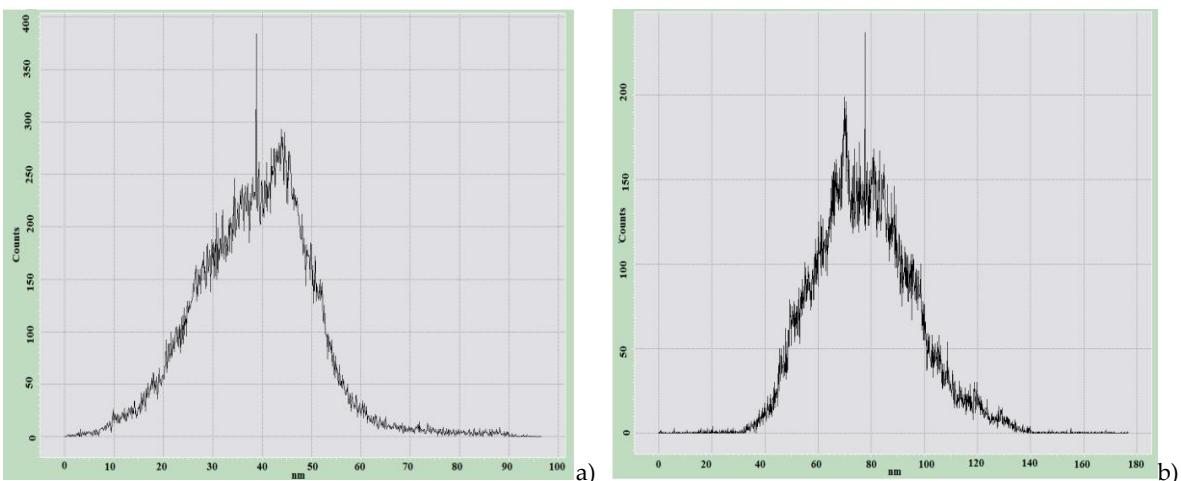


Fig. 4. Mapping by elements for a nanocomposite based on PVDF/Cu.

Figures 5 and 6 show AFM 3D images and a histogram of the root-mean-square roughness of PVDF/Cu-based polymer nanocomposites. As can be seen from the figure, the mean square roughness of the nanocomposite at 3% by volume of Cu nanoparticles is 10-60 nm, at 5% -40-120 nm, i.e., at low volume concentrations of Cu nanoparticles, nanocomposites with a more ordered structure are formed [5,6].



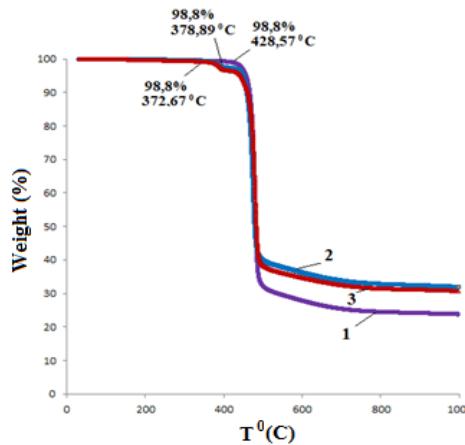
**Fig. 5.** AFM 3D images of polymer nanocomposites based on PVDF/Cu: a) PVDF/3% Cu; b) PVDF/5% Cu.



**Fig.6.** Histogram of the root-mean-square roughness of polymer nanocomposites based on PVDF /Cu: a) PVDF /3% Cu; b) PVDF /5% Cu.

TGA curves of polymer nanocomposites based on PVDF/Cu have been investigated (Fig. 7). As can be seen from the TGA curves, for PVDF, the initial temperature of thermal-oxidative destruction begins at  $428.57^{\circ}\text{C}$ . With the introduction of Cu nanoparticles into the polymer matrix at a content of 3%,  $T_{\text{init}}$  thermo-destructive displacement occurs. towards low temperatures and amounts to  $378.89^{\circ}\text{C}$ , with 5% copper content in the PVDF matrix  $T_{\text{init}}^{\text{thermox,distr}}$  is  $-372.67^{\circ}\text{C}$ . Consequently, the introduction of copper nanoparticles into the PVDF matrix decreases the thermal stability of nanocomposites [7-12].

All the results of thermogravimetric analysis of PVDF/Cu samples of basic nanocomposites are shown in Table 1.

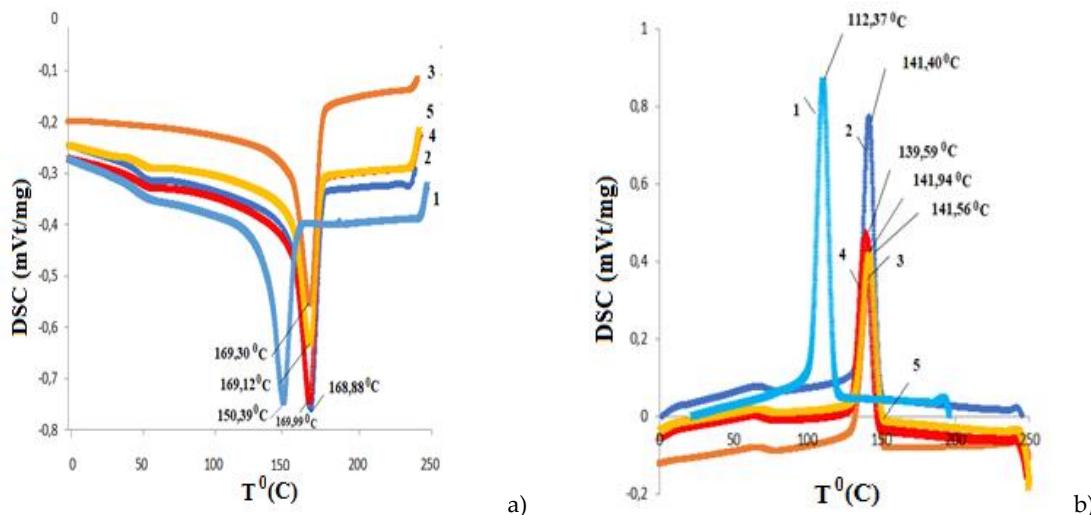


**Fig.7.** TGA curves of PVDF and nanocomposites based on PVDF/Cu: 1.PVDF; 2. PVDF/3% Cu; 3. PVDF/5% Cu.

**Table 1.** Influence of copper nanoparticles on the thermal stability of polyvinylidene fluoride.

Samples	The initial temperature of thermo-oxidative destruction (°C)	Integraltemperature (°C)	Final temperature of thermo-oxidative destruction (°C)
PVDF	428,57	481,39	947,92
PVDF/3%Cu	378,89	478,69	979,45
PVDF/5%Cu	372,67	482,86	941,58

Figure 8 shows the DSC curves of melting (a) and crystallization (b) for PVDF/Cu nanocomposites. It was found that with the introduction of copper nanoparticles into the PVDF matrix, the crystallization and melting temperatures of PVDF/Cu nanocomposites increase. It is also seen that the crystallization temperature of polymer nanocomposites based on PVDF/Cu is significantly higher than for the that of initial PVDF polymer. This shows that Cu nanoparticles are good nucleating agents in the PVDF matrix and can to shift the peak of the crystallization temperature of PVDF/Cu nanocomposites towards high temperatures. It is known from the literature that only strong nucleating agents are able to shift the crystallization peaks towards high temperatures, while weak nucleating agents don't have this ability [13-20].



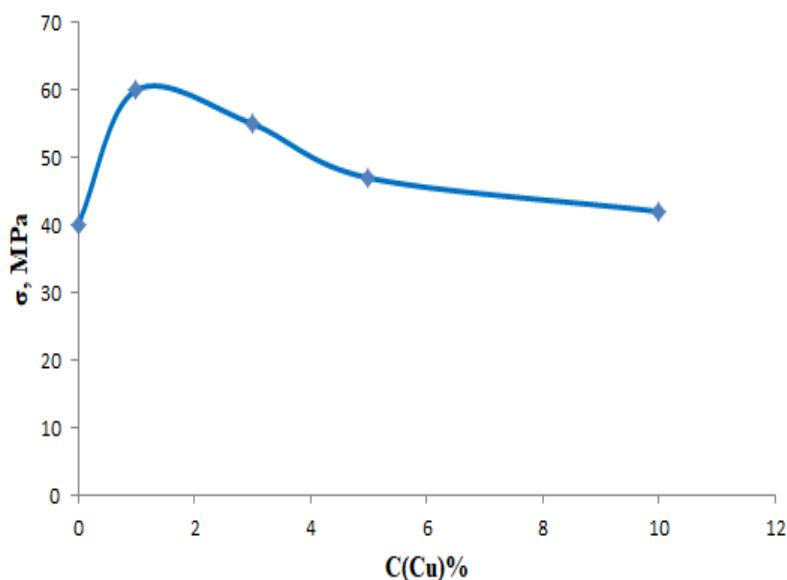
**Fig.8.** DSC curves of melting (a) and crystallization (b) for nanocomposites based on PVDF/Cu: 1. PVDF/1%Cu; 2.PVDF/3%Cu; 3. PVDF/5% Cu; 4. PVDF/10%Cu.

Also, from the DSC curves, the degree of crystallinity was calculated for nanocomposites based on PVDF/Cu (Table 2.). It was found that with the introduction of copper nanoparticles into the polypropylene matrix, the degree of crystallinity for nanocomposites based on PVDF/Cu with the introduction of Cu nanoparticles into the PVDF matrix increases to 1% of the content of copper nanoparticles in the polymer, then decreases. All results of DSC measurements for nanocomposites based on PVDF/Cu are given in Table 2.

**Table 2.** Results of DSC measurements obtained for nanocomposites based on PVDF/Cu.

Samples of nano composites	The melting temperature (°C)	Crystallization temperature (°C)	Enthalpy of Melting (mJ/mg)	Crystallization degree (%)
PVDF	150,39	112,37	40,3	38,3
PVDF/1%Cu	168,88	141,40	56,62	53,9
PVDF/3%Cu	169,30	141,94	42,96	40,9
PVDF/5%Cu	169,99	139,59	45,04	42,8
PVDF/10%Cu	169,12	141,56	39,79	37,8

The dependence of the mechanical strength for nanocomposites based on PVDF/Cu on the content of copper nanoparticles was studied (Fig.9). It was found that the mechanical strength for nanocomposites based PVDF/Cu increases to 1% of the content of copper nanoparticles.



**Fig. 9.** Dependence of the mechanical strength of PVDF/Cu-based nanocomposites on the content of copper nanoparticles.

It was found that the introduction of nanosized metal fillers at low contents of PVDF polymers into the matrix leads to an improvement in the thermophysical, electrical, and mechanical properties of polymer nanocomposites formed on their basis, which is explained

by the fact that at low contents of metal nanoparticles in the polymer matrix, nanocomposites with a more perfect supramolecular structure.

#### 4. CONCLUSION.

Polymer nanocomposites based on PVDF and copper nanoparticles were obtained by the combining of ex-situ and hot pressing methods. The structure and thermal properties of polymer nanocomposites were investigated. It was found that with an increase in the concentration of Cu in PVDF polymer matrice, the crystallization and melting temperature of nanocomposites shifts to high temperatures, which is due to the fact that nanoparticles play the role of a nucleating agent for the formation of the supramolecular structure of the polymer, which results in crystallization maxima shift towards high temperatures. It was found that with the introduction of copper nanoparticles into the PVDF matrix, the degree of crystallinity for nanocomposites based on PVDF/Cu with the introduction of Cu nanoparticles into the PVDF matrix increases to 1% of the content of copper nanoparticles in the polymer, then decreases.

#### REFERENCES:

1. Pomogailo, A.D., Rosenberg A.S., UflyandI.Ye. *Metal nanoparticles in polymers*, Publishing house Chemistry, 2000, p.671
2. M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva. *Copper and copper oxide nanoparticles in polypropylene matrix: synthesis, characterization and dielectric properties*, Composite Interfaces, Vol.27, №11, p.1047-1060, 2020
3. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, L.Palma, F.Hajiyeva, H.Shirinova, U.Hasanova. *Role of structure of the PP/magnetite nanocomposites on their thermal properties*, J.Chemical Engineering Transactions, Vol.60, p.55-60, 2017
4. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, S.G.Nuriyeva, F.V.Hajiyeva. *Structure and thermic properties of polymer nanocomposites on the basis polypropylene and silver sulphide nanoparticles PP/Ag<sub>2</sub>S*, J. Low Dimesional Systems, Vol.1, №1, 14-18, 2017
5. M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, F.V.Hajiyeva, J.R.Sultanova. *Thermal and mechanical properties of PP+Fe and PVDF+Fe based nanocomposites*, Journal of Optoelectronics and biomedical materials, Vol.10, №3, p.83-90, 2018
6. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, A.B.Ahmadova, U.A.Hasanova. *Thermal and mechanical properties of polymer-based nanocomposites of isotactic polypropylene and titanium nanoparticles*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol.11, №2, p.365-372, 2016
7. S.K.Esthappan, A.B.Nair,R.Joseph. *Effect of crystallite size of zinc oxide on the mechanical, thermal and flow properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites*, Composites: Part B, Vol.69, p.145-143, 2015
8. M.Grala, Z.Bartczak, A.Różański. *Morphology, thermal and mechanical properties of polypropylene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by reactive blending*, Journal of Polymer Research, Volume 23, №2, p.1-19, 2016
9. M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, A.M.Maharramov. *Structure and properties of PP/TiO<sub>2</sub> based polymer nanocomposites*, Integrated Ferroelectrics, Volume 192, №1, p.103-112, 2019
10. W.Yurong, X.Longshan, J.Yanying. *Preparation and thermal properties of modified Cu<sub>2</sub>O/Polypropylene (PP)*, Composite Materials, Vol. 13, №2, p.1-13, 2020
11. M.Barczewski, D.Chmielewska, M.Dobrzynska-Mizera, B.Dudziec, T.Sterzynski. *Thermal stability and flammability of polypropylene/silsesquioxanenanocomposites*, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, Vol.19, №6, p.500-509, 2014
12. M.A.Ramazanov,A.M.Maharramov, F.V.Hajiyeva, F.Kıraç, O.Güven, *Morphology, mechanical and thermal properties of nanocomposites based on isotactic polypropylene and zirconium dioxide nanoparticles*, RevistaRomână de Materiale/Romanian Journal of Materials, Vol.46, №3, p.375-382, 2016
13. L.Palma, I.Bavasso, F.Sarasini, J.Tirillò, D.Puglia, F.Dominici, L.Torre, A.Galluzzi, M.Polichetti, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, H.A.Shirinova. *Effect of nano-magnetite particle content on mechanical, thermal and magnetic properties of polypropylene composites*, Polymer Composites, Vol.39, p.1742-1750, 2018
14. M.M.Zagho, M.A.Maadeed, Kh.Majeed, *Thermal properties of TiO<sub>2</sub> NP/CNT/LDPE hybrid nanocomposite films*, Polymers. Vol.10, №11, p.1-11, 2018

15. T.Y.Zhou, C.P.Tsui, J.Z.Liang, S.Y.Zou, C.Y.Tang, V.Miskovic-Stankovic. *Thermal properties and thermal stability of PP/MWCNT composites*, Composites Part B, Vol.90, p.107-114, 2016
16. M.S.Gaur, A.P.Indolia, A.A.Rogachev, A.V.Rahachou. *Influence of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on morphological, thermal and dielectric properties of PVDF*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.122, №3, p.1403-1416, 2015
17. A.P.Indolia, M.S. Gaur. *Investigation of structural and thermal characteristics of PVDF/Zn Onanocomposites*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.113, №2, p.821-830, 2012
18. Q.Peng, P.Cong, X.Liu, T.Liu, S.Huang, L.Tong-Sheng. *The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties*, Wear, Vol.266, №7-8, p.713-720, 2009
19. B.Yang, S.You, J.Miao, L.R, S.Feng, Q.Jia-Sheng, P.Chen, Q.Zhang, W.Jing. *Evaluation of rheological and thermal properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/graphenenanoplatelets (GNP) composites*, Polymer Testing, Vol.67, p.122-135, 2018
20. Z. Ren, R.A. Shanks, T.J. Rook. *Crystallization and melting of highly filled polypropylene composites prepared with surface-treated fillers*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.79, p.1942-1948, 2001

## INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. "The Baku Engineering University Journal-Chemistry and Biology" accepts original unpublished articles and reviews in the research field of the author.
2. Articles are accepted in English.
3. File format should be compatible with **Microsoft Word** and must be sent to the electronic mail ([journal@beu.edu.az](mailto:journal@beu.edu.az)) of the Journal. The submitted article should follow the following format:
  - Article title, author's name and surname
  - The name of workplace
  - Mail address
  - Abstract and key words
4. The title of the article should be in each of the three languages of the abstract and should be centred on the page and in bold capitals before each summary.
5. **The abstract** should be written in **9 point** type size, between **100** and **150** words. The abstract should be written in the language of the text and in two more languages given above. The abstracts of the article written in each of the three languages should correspond to one another. The keywords should be written in two more languages besides the language of the article and should be at least three words.
6. **. UDC and PACS index** should be used in the article.
7. The article must consist of the followings:
  - Introduction
  - Research method and research
  - Discussion of research method and its results
  - In case the reference is in Russian it must be given in the Latin alphabet with the original language shown in brackets.
8. **Figures, pictures, graphics and tables** must be of publishing quality and inside the text. Figures, pictures and graphics should be captioned underneath, tables should be captioned above.
9. **References** should be given in square brackets in the text and listed according to the order inside the text at the end of the article. In order to cite the same reference twice or more, the appropriate pages should be given while keeping the numerical order. For example: [7, p.15].

Information about each of the given references should be full, clear and accurate. The bibliographic description of the reference should be cited according to its type (monograph, textbook, scientific research paper and etc.) While citing to scientific research articles, materials of symposiums, conferences and other popular scientific events, the name of the article, lecture or paper should be given.

### Samples:

- a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
  - b) **Book:** Christie John Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
  - c) **Conference paper:** Sadychov F.S., Aydin C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391  
References should be in 9-point type size.
10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
  11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
  12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:
    - The article is sent to at least to experts.
    - The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
    - After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.

## YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

1. "Journal of Baku Engineering University-Kimya və Biologiya"- əvvəllər nəşr olunmamış orijinal əsərləri və müəllifin tədqiqat sahəsi üzrə yazılmış icmal məqalələri qəbul edir.
2. Məqalələr İngilis dilində qəbul edilir.
3. Yazilar Microsoft Word yazı programında, ([journal@beu.edu.az](mailto:journal@beu.edu.az)) ünvanına göndərilməlidir. Göndərilən məqalələrdə aşağıdakılara nəzərə alınmalıdır:
  - Məqalənin başlığı, müəllifin adı, soyadı,
  - İş yeri,
  - Elektron ünvanı,
  - Xülasə və açar sözlər.
4. **Məqalədə başlıq hər xülasədən əvvəl** ortada, qara və böyük hərflə xülasələrin yazıldığı hər üç dildə olmalıdır.
5. **Xülasə** 100-150 söz aralığında olmaqla, 9 punto yazı tipi böyüklüyündə, məqalənin yazıldığı dildə və bundan əlavə yuxarıda göstərilən iki dildə olmalıdır. Məqalənin hər üç dildə yazılmış xülasəsi bir-birinin eyni olmalıdır. Açıq sözlər uyğun xülasələrin sonunda onun yazıldığı dildə verilməklə ən azı üç sözdən ibarət olmalıdır.
6. Məqalədə UOT və PACS kodları göstərilməlidir.
7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:
  - Giriş,
  - Tədqiqat metodu
  - Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
  - İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orjinal dili mötərzə içərisində göstərməklə yalnız Latin əlifbası ilə verilməlidir.
8. **Şəkil, rəsm, grafik və cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlin üstündə yazılmalıdır.
9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərilməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzülməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha çox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərilməlidir. Məsələn: [7,səh.15].

Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin bibliografiya təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisin adı göstərilməlidir.

### Nümunələr:

- a) **Məqalə:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure af monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Kitab:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Konfrans:** Sadychov F.S., Aydin C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.

10. **Səhifə ölçüləri:** üstdən 2.8 sm, altdan 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:
  - Hər məqallə ən azı iki ekspertə göndərilir.
  - Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
  - Məqalə, ekspertlərin tənqidini qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

## YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University- Kimya ve Bioloji" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanın-da yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, ([journal@beu.edu.az](mailto:journal@beu.edu.az)) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:
  - Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
  - İş yeri,
  - E-posta adresi,
  - Özet ve anahtar kelimeler.
4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtilen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özetin sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
6. Makale şunlardan oluşmalıdır:
  - Giriş,
  - Araştırma yöntemi
  - Araştırma
  - Tartışma ve sonuçlar,
  - İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orjinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.
7. **Şekil, Resim, Grafik ve Tablolar** baskında düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt kısmında yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7,seh.15]. Referans verilen her bir kaynağın künnesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmî makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmi makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.

### Örnekler:

- a) **Makale:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomerik and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Kitap:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
- c) **Kongre:** Sadychov F.S., Aydin C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.

9. **Sayfa ölçülerı;** üst: 2.8 cm, alt: 2.8 cm, sol: 2.5 cm, sağ: 2.5 cm şeklinde olmalıdır. Metin 11 punto büyütükte **Palatino Linotype** fontu ile ve tek aralıkta yazılmalıdır. Paragraflar arasında 6 puntoluk yazı mesafesinde olmalıdır.
10. Orijinal araştırma eserlerinin tam metni 15 sayfadan fazla olmamalıdır.
11. Makaleler dergi editör kurulunun kararı ile yayımlanır. Editörler makaleyi düzeltme için yazara geri gönderebilir.
12. Makalenin yayına sunusu aşağıdaki şekilde yapılır:
  - Her makale en az iki uzmana gönderilir.
  - Uzmanların tavsiyelerini dikkate almak için makale yazara gönderilir.
  - Makale, uzmanların eleştirel notları yazar tarafından dikkate alındıktan sonra Derginin Yayın Kurulu tarafından yayına sunulabilir.
13. Azerbaycan dışından gönderilen ve yayımlanacak olan makaleler için,(derginin kendilerine gönderilmesi zamanı posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize fakslanmalıdır.

## **ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ**

1. «Journal of Baku Engineering University» - Химии и биологии публикует оригинальные, научные статьи из области исследования автора и ранее не опубликованные.
2. Статьи принимаются на английском языке.
3. Рукописи должны быть набраны согласно программы **Microsoft Word** и отправлены на электронный адрес ([journal@beu.edu.az](mailto:journal@beu.edu.az)). Отправляемые статьи должны учитывать следующие правила:
  - Название статьи, имя и фамилия авторов
  - Место работы
  - Электронный адрес
  - Аннотация и ключевые слова
4. **Заглавие статьи** пишется для каждой аннотации заглавными буквами, жирными буквами и располагается по центру. Заглавие и аннотации должны быть представлены на трех языках.
5. **Аннотация**, написанная на языке представленной статьи, должна содержать 100-150 слов, набранных шрифтом 9 punto. Кроме того, представляются аннотации на двух других выше указанных языках, перевод которых соответствует содержанию оригинала. Ключевые слова должны быть представлены после каждой аннотации на его языке и содержать не менее 3-х слов.
6. В статье должны быть указаны коды UOT и PACS.
7. Представленные статьи должны содержать:
  - Введение
  - Метод исследования
  - Обсуждение результатов исследования и выводов.
  - Если ссылаются на работу на русском языке, тогда оригинальный язык указывается в скобках, а ссылка дается только на латинском алфавите.
8. **Рисунки, картинки, графики и таблицы** должны быть четко выполнены и размещены внутри статьи. Подписи к рисункам размещаются под рисунком, картинкой или графиком. Название таблицы пишется над таблицей.
9. **Ссылки** на источники даются в тексте цифрой в квадратных скобках и располагаются в конце статьи в порядке цитирования в тексте. Если на один и тот же источник ссылаются два и более раз, необходимо указать соответствующую страницу, сохраняя порядковый номер цитирования. Например: [7, стр.15]. Библиографическое описание ссылаемой литературы должно быть проведено с учетом типа источника (монография, учебник, научная статья и др.). При ссылке на научную статью, материалы симпозиума, конференции или других значимых научных мероприятий должны быть указаны название статьи, доклада или тезиса.

### **Например:**

- a) **Статья:** Demukhamedova S.D., Aliyeva I.N., Godjayev N.M. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Книга:** Christie on Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Конференция:** Sadychov F.S, Fydin C, Ahmedov A.I. Appligation of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision", Bakı,01-03 Noyabr, 2007, ss.384-391

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

10. **Размеры страницы:** сверху 2.8 см, снизу 2.8 см, слева 2.5 и справа 2.5. Текст печатается шрифтом **Palatino Linotype**, размер шрифта 11 punto, интервал-одинарный. Параграфы должны быть разделены расстоянием, соответствующим интервалу 6 punto.
11. Полный объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 15 страниц.
12. Представление статьи к печати производится в ниже указанном порядке:
  - Каждая статья посыпается не менее двум экспертом.
  - Статья посыпается автору для учета замечаний экспертов.
  - Статья, после того, как автор учел замечания экспертов, редакционной коллегией журнала может быть рекомендована к печати.