

М. Д. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав. отд.)<sup>1</sup>, Ф. И. Ахмедов (д.ф.ф., в.н.с.)<sup>1</sup>,  
Ф. А. Амиров (д.т.н., проф., зав. каф.)<sup>2</sup>, С. Т. Байрамова (асп.)<sup>2</sup>,  
Т. А. Ибрагимова (д.ф.х., в.н.с.)<sup>1</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

<sup>1</sup> Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева  
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,  
отдел «Мономеры, олигомеры и катализ»

Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ibrahimovatehminechem@gmail.com

<sup>2</sup> Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
кафедра «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений»  
Республика Азербайджан, AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: fariz.emirov@asoiv.edu.az

M. D. Ibragimova<sup>1</sup>, F. I. Akhmedov<sup>1</sup>, F. A. Amirov<sup>2</sup>, S. T. Bayramova<sup>2</sup>, T. A. Ibragimova<sup>1</sup>

## INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF OIL-POLYMER RESIN MODIFIED WITH ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS

<sup>1</sup> Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education  
30, Khojaly Ave., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: ibrahimovatehminechem@gmail.com

<sup>2</sup> Azerbaijan State University of Oil and Industry  
20, Azadlig Ave., AZ 1010, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: fariz.emirov@asoiv.edu.az

Представлены результаты исследований электропроводности фенолформальдегидного олигомера, модифицированного алкилароматическими углеводородами газойлевой фракции от процесса каталитического крекинга. Сравнением электропроводности образцов и в виде раствора, и в виде прессованных таблеток установлен умеренный рост электропроводности модифицированной смолы как с ростом концентрации раствора (0.1–1.0 %), так и с повышением температуры (23–53 °C), что указывает на возможность регулирования электрических свойств фенолформальдегидной смолы методом введения в макроцепь фрагментов алкилароматических углеводородов. Установлено, что продукты модификации фенолформальдегидного олигомера алкилароматическими углеводородами газойлевой фракции характеризуются несколько заниженной электропроводностью.

**Ключевые слова:** ионные жидкости; модификация; смола; фенолформальдегидные олигомеры; электропроводность.

By studying the dependence of the electrical conductivity of samples in the form of a solution, as well as pressed tablets, a moderate increase in the electrical conductivity of the modified resin was established with an increase in the concentration of the solution (0.1–1 %) and measurement temperature (23–53 °C), which indicates the possibility of regulating the electrical properties of the phenol-formaldehyde resin by introducing in macrochain fragments of alkylaromatic hydrocarbons. It has been established that the products of the modification of the phenol-formaldehyde oligomer with alkylaromatic hydrocarbons of the gas oil fraction are characterized by a somewhat underestimated electrical conductivity.

**Key words:** electrical conductivity; ionic liquids; modification; phenol-formaldehyde oligomers; resin.

Фенолформальдегидные олигомеры являются высокомолекулярными соединениями, широко применяемыми в различных областях промышленности, что обусловлено как доступностью сырьевой базы, так и простотой технологии их синтеза, а также возможностью их химической модификации за счет введения в их состав различных соединений с целью получения конечных продуктов с новым комплексом эксплуатационных свойств.

Помимо этого, с развитием нефтеперерабатывающей промышленности квалифицированное использование как целевых, так и полученных побочных продуктов, в частности, легкого газойля от процесса каталитического крекинга, имеет огромное практическое значение. Использование газойлевой фракции от процесса каталитического крекинга, богатой набором ценных ароматических, алкилароматических, нафтеновых и т.д. углеводородов, в качестве модификатора фенолформальдегидных олигомеров с получением термореактивных нефтеполимерных смол нового состава с комплексом эксплуатационных свойств обеспечивает возможность расширить области их применения<sup>1–3</sup>.

Установлено, что химическая модификация фенолформальдегидной смолы алкилароматическими углеводородами на стадии синтеза методом вовлечения в процесс ароматических фрагментов, содержащихся в составе легкой флегмы от процесса каталитического крекинга, способствует получению нефтеполимерных смол, характеризующихся относительно высокой термостойкостью и стойкостью к окислению<sup>4</sup>.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе изучена электропроводность фенолформальдегидной смолы, модифицированной ароматическими углеводородами газойлевой фракции в процессе синтеза при их весовом соотношении к фенолу, равном 1:1, фенола к формальдегиду 1.0:0.8 мольных, температуре реакции 80 °С и продолжительности реакции 4 ч с использованием в качестве катализатора ионной жидкости N-метилпирролидонгидросульфата, полученной взаимодействием N-метилпирролидона и серной кислоты<sup>5, 6</sup>.

С целью получения гомогенной фазы осуществлено тщательное перемешивание фенола и газойлевой фракции при 40–50 °С в течение 1 ч перед загрузкой смеси формалина и ионно-жидкостного катализатора в реакционную зону. Указанная последовательность загрузки обеспечивает вовлечение всех исходных компонентов в процесс получения нефтеполимерной смолы.

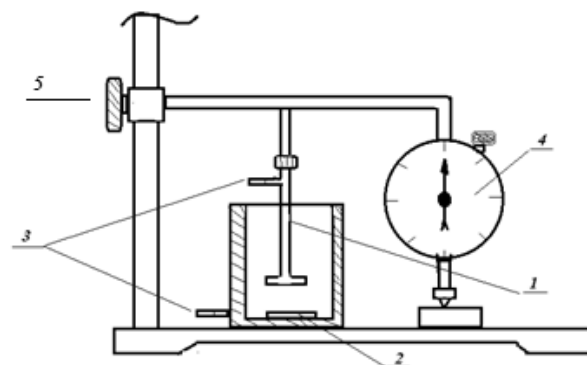
Легкий газойль, используемый в качестве сырья, характеризовался следующими показателями.

|                                                           |                             |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Начало кипения                                            | 190 °С                      |
| Конец кипения                                             | 345 °С                      |
| Иодное число                                              | 4.2 г I <sub>2</sub> /100 г |
| Показатель преломления,                                   | 1.5500                      |
| Плотность, при 20 °С, $\rho_4^{20}$                       | 0.9432 г/см <sup>3</sup>    |
| Сумма ароматических углеводородов (методом сульфирования) | 78% мас.                    |

Синтез ионной жидкости указанного состава осуществлен по известной методике<sup>7</sup>. Синтез модифицированной фенолформальдегидной смолы проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. К раствору взятого амина в ацетонитриле при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 98%-ную серную кислоту с поддержанием в реакционной зоне температур 0–5 °С. После подачи кислоты перемешивание реакционной смеси продолжали при комнатной температуре в течение 3-х ч.

По окончании реакции полученную реакционную массу отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали при комнатной температуре под давлением 2 мм рт. ст.

Измерение сопротивления исследуемых образцов модифицированной фенолформальдегидной смолы проводилось с помощью устройства, представленного на рис 1.



**Рис. 1. Устройство для измерения сопротивления жидких образцов:** 1, 2 – измерительный и вспомогательный электроды, 3 – проволоки, соединяющие электроды с измерительным прибором; 4 – толщиномер; 5 – микроинт

Измерение проводилось следующим образом: электроды предварительно очищаются спиртом, затем толщиномером определяли расстояние между электродами и ячейкой. В ячейку помещали исследуемый образец и с помощью Тераомметра марки Е6-13А измеряли сопротивление образца, после чего вычисляли удельное сопротивление образцов по формуле:

$$\rho = \frac{RS}{d} = \frac{\pi r^2 R}{d},$$

где  $r$  – радиус измерительного электрода;  
 $R$  – значение показателя сопротивления образца;  
 $d$  – расстояние между электродами.

Удельная электропроводность образцов вычислена по формуле  $\lambda = 1/R$ .

С целью определения отличительных свойств модифицированной фенолформальдегидной смолы были подготовлены растворы различной концентрации (0.1–1 %) в ацетоне. Полученные результаты по определению удельного сопротивления ( $r$ ) и электропроводности ( $\lambda$ ) приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Удельное сопротивление  
и электропроводность  
фенолформальдегидной смолы  
модифицированной алкилароматическими  
углеводами**

| № обр. | $n$ , % мас. | $R$ , Ом          | $\rho$ , Ом·м     | $\lambda$ , См/см    |
|--------|--------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 1      | Ацетон       | $2.60 \cdot 10^5$ | $5.20 \cdot 10^4$ | $1.91 \cdot 10^{-7}$ |
| 2      | 0.1          | $2.30 \cdot 10^5$ | $4.60 \cdot 10^4$ | $2.21 \cdot 10^{-7}$ |
| 3      | 0.3          | $2.25 \cdot 10^5$ | $4.50 \cdot 10^4$ | $2.22 \cdot 10^{-7}$ |
| 4      | 0.5          | $4.60 \cdot 10^5$ | $4.46 \cdot 10^4$ | $2.24 \cdot 10^{-7}$ |
| 5      | 0.7          | $2.20 \cdot 10^5$ | $4.40 \cdot 10^4$ | $2.27 \cdot 10^{-7}$ |
| 6      | 1.0          | $2.35 \cdot 10^5$ | $4.70 \cdot 10^4$ | $2.12 \cdot 10^{-7}$ |

*Примечание:  $n$  – концентрация растворов (в ацетоне);  
 $R, r, l$  – показатели сопротивления, удельного сопротивления и удельной электропроводности соответственно.*

Выявлено, что с увеличением концентрации раствора нефтеполимерной смолы в ацетоне с 0.1 до 0.7 % наблюдается умеренный рост удельной электропроводности с  $2.21 \cdot 10^{-7}$  до  $2.27 \cdot 10^{-7}$  См/см. С дальнейшим увеличением концентрации раствора наблюдается снижение показателя электропроводности образца и до  $2.12 \cdot 10^{-7}$  См/см при концентрации 1.0% мас.

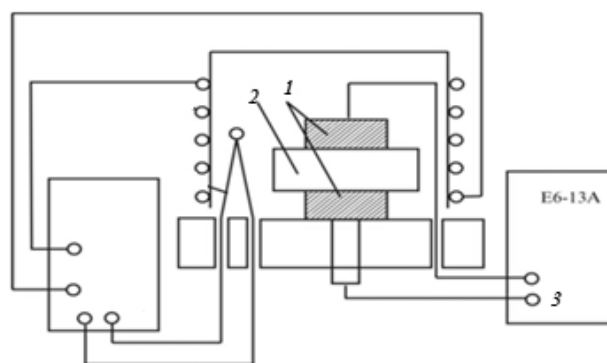
Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования показателя электропроводности модифицированной ароматическими углеводородами фенолформальдегидной смолы, полученный продукт является диэлектриком.

Далее была исследована зависимость удельного сопротивления от температуры и термостойкости для прессованных твердых образцов (таблеток) на основе модифицированной смолы.

Измерение электропроводности твердых образцов осуществляли следующим образом: твердая нефтеполимерная смола (модифицированный фенолформальдегидный олигомер) была из-

мельчена до порошкообразного состояния, пропущена через сито с диаметром ячеек 2 мм, далее под давлением 100–120 кПа были получены таблетки толщиной 1–3 мм.

Полученные таблетки размещают между электродами и с помощью тераомметра определяют сопротивление образцов (рис. 2). Удельное сопротивление и электропроводность были вычислены по вышеописанной методике. Полученные результаты приведены в табл. 2.



**Рис. 2. Устройство для измерения электропроводности твердых образцов: 1 – электроды; 2 – образцы; 3 – тераомметр E6-13A**

Таблица 2

**Электропроводность образцов  
модифицированной фенолформальдегидной  
смолы при различных температурах**

| Температура, °C | $R$ , Ом          | $\rho$ , Ом·м     | $\lambda$ , См/см    |
|-----------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 23              | $10^6$            | $6.9 \cdot 10^6$  | $1.4 \cdot 10^{-10}$ |
| 28              | $9.8 \cdot 10^5$  | $6.76 \cdot 10^6$ | $1.47 \cdot 10^{-9}$ |
| 33              | $9.4 \cdot 10^5$  | $6.48 \cdot 10^6$ | $1.54 \cdot 10^{-9}$ |
| 38              | $9.3 \cdot 10^5$  | $6.42 \cdot 10^6$ | $1.55 \cdot 10^{-9}$ |
| 43              | $9.2 \cdot 10^5$  | $6.35 \cdot 10^6$ | $1.57 \cdot 10^{-9}$ |
| 48              | $9.0 \cdot 10^5$  | $6.21 \cdot 10^6$ | $1.61 \cdot 10^{-9}$ |
| 53              | $8.88 \cdot 10^5$ | $6.13 \cdot 10^6$ | $1.63 \cdot 10^{-9}$ |
| 58              | $8.81 \cdot 10^5$ | $6.08 \cdot 10^6$ | $1.64 \cdot 10^{-9}$ |
| 63              | $8.8 \cdot 10^5$  | $6.07 \cdot 10^6$ | $1.64 \cdot 10^{-9}$ |
| 68              | $8.8 \cdot 10^5$  | $6.07 \cdot 10^6$ | $1.64 \cdot 10^{-9}$ |
| 73              | $8.8 \cdot 10^5$  | $6.07 \cdot 10^6$ | $1.64 \cdot 10^{-9}$ |

Как видно из табл. 2, с повышением температуры с 23 до 53 °C удельная электропроводность образца увеличивается с  $1.63 \cdot 10^{-9}$  до  $1.4 \cdot 10^{-10}$  См/см, при этом наблюдается незначительное снижение показателя сопротивления (с  $6.9 \cdot 10^6$  до  $6.12 \cdot 10^6$  См/см).

## Результаты и их обсуждение

Электрические свойства диэлектрика характеризуются показателем электрического сопротивления, поэтому выбор диэлектрика определяется зависимостью электрического сопротивления образца от температуры и частоты электри-

ческого поля. В полимерах показатель удельного сопротивления определяется подвижностью несвязанных зарядов в молекуле, и с увеличением температуры рост их подвижности способствует увеличению электропроводности диэлектриков.

Полученные результаты еще раз указывают на возможность регулирования физико-химических свойств, в частности электропроводности фенолформальдегидной смолы, модифицированной ароматическими соединениями, содержащимися в составе газойлевой фракции, в желаемом направлении. В частности, с увеличением температуры с 23 °С (комнатной) до 53 °С наблюдался рост электропроводности исследуемого образца модифицированной смолы, далее с повышением температуры наблюдалась стабилизация, и с ростом температуры до 72 °С электропроводность олигомера практически не менялась и составляла  $1.64 \cdot 10^{-9}$  См/см.

Сопоставительным анализом модифицированной и немодифицированной фенолформальдегидных смол, синтезированных при молярном соотношении фенол:формальдегид, равном 1.0:0.8 % мас., установлен относительно невысокий показатель электропроводности немодифицированной смолы ( $\lambda = 8.7 \cdot 10^{-7}$  См/см) по сравнению с электропроводностью фенолформальдегидной смолы, модифицированной ароматическими углеводородами газойлевой фракции ( $\lambda = 6.9 \cdot 10^{-8}$  См/см) при равном весовом соотношении фенол:ароматические углеводороды, что указывает на снижение электропроводности смолы с введением в макроцепь ароматических фрагментов. Полученные данные позволяют утверждать о перспективности применения модифицированной фенолформальдегидной смолы в качестве изоляционного материала.

## Литература

1. Qiang Yin, Ai-juLi, Wei-qiang Wang, Li Gang Xia, Yan-ming Wang. Study on the electrical and mechanical properties of phenol formaldehyde resin/graphite composite for bipolar plate // *Journal of Power Sources*.– 2007.– V.165, №2.– Pp.717-721.
2. Sandhya P.K., Sreekala M.S., Abderrahim Boudenne, Bertrand Garnier, Didier Rouxel, Moothetty Padmanabhan, Nandakumar Kalarikkal, Sabu Thomas. Thermal and electrical properties of phenol formaldehyde foams reinforcing with reduced graphene oxide // *Journal Polymer composite*.– 2020.– V.41, №10.– Pp.4329-4339.
3. Nuruldiyanah Kamarudin, Dayang Radiah Awang Biak, Zurina Zainal Abidin, Francisco Cardona and Salit Mohd Sapuan. Rheological Study of Phenol Formaldehyde Resole Resin Synthesized for Laminate Application // *Materials*.– 2020.– V.13, №11.– P.2578.
4. Ibrahimova M.J., Amirov F.A., Bayramova S.T., Aliyeva N.M., Ibrahimova T.A. Investigation of thermal stability of phenol-formaldehyde resins modified by alkylaromatic hydrocarbons of the gasoil fraction // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*.– 2021.– Pp.144-151.
5. Азизов А.Г., Азмамедов Н.Г., Эйвазов Э.З. Синтез феноформолитов на основе легкого газойля каталитического крекинга // *Азербайджанский химический журнал*.– 2005.– №1.– С.29-32.
6. Ибрагимова М.Д., Амиров Ф.А., Байрамова С.Т., Ибрагимова Т.А., Абдуллаева Ф.М. Ионные жидкости в качестве катализатора в процессе синтеза фенолформальдегидной смолы модифицированной ароматическими углеводородами легкого газойля каталитического крекинга // *Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology*.– 2022.– V.6, №1.– Pp.41-47.
7. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.М., Пашаева З.Н. и др. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот и физико-химические методы их исследования // *Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology*.– 2016.– №1-2.– С.101-107.

## References

1. Qiang Yin, Ai-juLi, Wei-qiang Wang, Li Gang Xia, Yan-ming Wang. [Study on the electrical and mechanical properties of phenol formaldehyde resin/graphite composite for bipolar plate]. *Journal of Power Sources*, 2007, vol.165, no.2, pp.717-721.
2. Sandhya P.K., Sreekala M.S., Abderrahim Boudenne, Bertrand Garnier, Didier Rouxel, Moothetty Padmanabhan, Nandakumar Kalarikkal, Sabu Thomas. [Thermal and electrical properties of phenol formaldehyde foams reinforcing with reduced graphene oxide]. *Journal Polymer composite*, 2020, vol.41, no.10, pp.4329-4339.
3. Nuruldiyanah Kamarudin, Dayang Radiah Awang Biak, Zurina Zainal Abidin, Francisco Cardona and Salit Mohd Sapuan. [Rheological Study of Phenol Formaldehyde Resole Resin Synthesized for Laminate Application]. *Materials*, 2020, vol.13, no.11, p.2578.
4. Ibrahimova M.J., Amirov F.A., Bayramova S.T., Aliyeva N.M., Ibrahimova T.A. [Investigation of thermal stability of phenol-formaldehyde resins modified by alkylaromatic hydrocarbons of the gasoil fraction]. *Processes of Petrochemistry and oil Refining*, 2021, pp.144-151.
5. Azizov A.G., Azmamedov N.G., Eyvazov E.Z. *Sintez fenoformolitov na osnove legkogo gazoylya kataliticheskogo krekinga* [Synthesis of phenoformolites based on light catalytic cracking gas oil]. *Azerbaydzanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2005, no.1, pp.29-32.
6. Ibragimova M.D., Amirov F.A., Bayramova S.T., Ibragimova T.A., Abdullaeva F.M. [Ionic liquids as a catalyst in the synthesis of phenol-formaldehyde resin modified with aromatic hydrocarbons of light gas oil for catalytic cracking]. *Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology*, 2022, vol.6, no.1, pp.41-47.
7. Ibragimova M.D., Nagiev V.M., Pashaeva Z.N. etc. [Synthesis of ionic liquids based on formic and acetic acids and physicochemical methods for their study]. *Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology*, 2016, no.1-2, pp.101-107.