

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

RADİASİYA-KİMYƏVİ ÜSULLA BUTADİEN-NİTRİL KAUÇUKU ƏSASINDA AQRESSİV MÜHİTƏ DAVAMLI ELASTOMER MATERIALININ ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

İxtisas: 2305.01 – Nüvə kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Axundzadə Hacı Vahid Natiq oğlu**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2022

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Polimerlərin radiasiya kimyası və texnologiyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

– kimya elmləri doktoru, dosent
Şiraz Məcnun oğlu Məmmədov

Rəsmi opponentlər:

– kimya elmləri doktoru, professor
Müslüm Əhməd oğlu Qurbanov

– kimya elmləri doktoru, professor
Raya Əli qızı Nəcəfova

– kimya elmləri namizədi, dosent
Elşad Tofiq oğlu Abdullayev

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən **FD 1.22** Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

**AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru, professor
İslam İsrafil oğlu Mustafayev**

Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

**kimya üzrə fəlsəfə doktoru,
Ülviyyə Aydın qızı Quliyeva**

Elmi seminarın sədri:

**kimya elmləri doktoru, dosent
Xəqani Fərzulla oğlu Məmmədov**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Hazırda sintetik kauçuklar əsasında yüksək keyfiyyətli, oksidləşdirici və aqressiv mühitə qarşı davamlı rezin məmulatlarının hazırlanması bir çox sənayelər üçün mühüm problemdir. Bu problem, çətin şərtlərdə işləyən, müxtəlif aqreqlatlarda kipləşdirici material kimi neft, neft-kimya, gəmiqayırma və maşınqayırma sənayeləri üçün daha çox aktualdır. Son illərdə, bir sıra tədqiqat işləri yeni elastomer materialların (EM) alınmasına və xüsusi tətbiq sahələrinə uyğun olaraq xüsusiyyətlərinin artırılmasına yönəlmişdir¹.

Butadien-nitril kauçuku (BNK) sənayedə böyük potensiala malik kauçuktur. Buna səbəb onun, emal prosesinin asan, qiymətinin isə digər sintetik kauçuklara nisbətən ucuz olması, yağlara və yanacaqlara qarşı davamlılığının yüksək, qaz keçiriciliyinin aşağı olmasıdır. İstehsal olunan BNK-nın təxminən 80%-i maşınqayırma və avtomobil sənayesi üçün istifadə olunur. Lakin, butadienin əsas zəncirinin doymamış olması termiki köhnəlməyə qarşı davamlılığının zəif olmasına gətirib çıxarır və tətbiq sahəsini məhdudlaşdırır. Bunu aradan qaldırmaq üçün uzun illər ərzində BNK əsasında müxtəlif tərkiblər və vulkanlaşma texnologiyaları sınaqdan keçirilmişdir.

Vulkanlaşma prosesi rezin istehsalında, kauçukun elastikliyi artırmaqla, plastikliyini azaldan vacib mərhələdir. Məlum ədəbiyyatdan görüldüyü kimi, inqredientlərin doğru seçilməsi ilə yanaşı, texnoloji prosesin və vulkanlaşma rejimini düzgün seçməklə rezinin bir sıra kompleks qiymətli xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişmək mümkün olur.

Tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, ənənəvi kükürlü vulkanlaşma zamanı çarpaz əlaqələr polisulfid və ya disulfid əlaqələrindən ibarət olur ki, bu da rezinin dartılma və qırılma zamanı mökəmlik kimi xassələrinin yüksək olmasını təmin etsə də, rezinin reversiyaya və könməyə qarşı davamlılığını azaldır. Alternativ hesab edilən, radiasiya ilə vulkanlaşma

¹Sh.M.Mammadov, *Fundamentals of technology of synthesis, processing and vulcanization of NBR.*, Lap Lambert. Academic Publishing, 351 p. (2016)

üsulu son illər perspektivli vasitələrdən birinə çevrilib. Bu üsulun ənənəvi üsullarla müqayisədə çarpaz bağların sıxlığının idarə oluna bilməsi, bərk halda tikilmənin gedə bilməsi, əlavə katalizatorlara, sürətləndiricilərə və ya digər dolduruculara ehtiyac olmaması, daha ucuz və ekoloji təmiz olması kimi üstünlükləri müəyyən edilmişdir.

Bu üsulla molekullar arasında C-C rabitələrinin üstünlük təşkil etməsi, yüksək temperatura və aqressiv mühitə davamlılıq EM almağa imkan verir. Məlumdur ki, radiasiya-kimyəvi çıxımın (RKÇ) və effektiv çarpaz kimyəvi əlaqələrin əmələ gəlməsi həm dozanın gücündən, həm udulan dozadan, həm şüalanma şəraitindən, həm də EM-in emalı mərhələsində istifadə olunan çoxfunksiyalı kimyəvi modifikatorlar, tikici agentlər və sensibilizatorların seçilməsindən asılıdır.²

Radiasiya-kimyəvi çıxımı artırmaq və elastomerlərdə baş verən radiasiya-kimyəvi reaksiyaları sürətləndirmək üçün müxtəlif növ kiçik molekullu birləşmələrin və sensibilizatorların istifadəsinə aid bir sıra tədqiqatlar aparılıb.³ Ədəbiyyat araşdırmasına əsasən müəyyən olunmuşdur ki, xlortərkibli birləşmələr bu prosesdə daha aktivdir və xlor atomlarının sayının artması ilə kauçukda gedən tikilmə prosesi güclənir. Müxtəlif triazin və halogenli birləşmələrin radiasiya vulkanlaşmada istifadəsinə aid az da olsa, elmi işlərə rast gəlmək olar. Lakin işlərin demək olar ki, hamısı kükürtlü vulkanlaşmaya aiddir.

Qeyd edək ki, ölkəmizdə bu istiqamətdə araşdırmalar demək olar ki, yox səviyyəsindədir. Radiasiya-kimyəvi üsulu ilə halogenli birləşmə olan heksaxlor p-ksilol (HXPK) və 2,4 dixlor-6-dietil aminosimmtriazin (DXDEAST), bis-4-trixlormetil-fenil-dixlormetan (TXMFDXM) və 2,4 dimetilfenil maleimid (DMFM) iştirakı ilə vulkanlaşma prosesi daha əvvəl öyrənilməmişdir. Yuxarıda göstərilənlərlə əlaqəli olaraq, butadien-nitril kauçuku (BNK) əsasında, məlum olan və yeni effektiv agentlərin istifadəsinin sınaqdan keçirilməsi, temperatur və

²R. J. Woods, A. K. Pikayev. *Applied radiation chemistry: radiation processing*. J. Wiley, Science, 535 p. (1994)

³Makuuchi K., Cheng S. *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 321 p. (2012)

radiasiyanın təsirindən gedən tikilmə proseslərinin xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi və aqressiv mühitə davamlı yeni EM əldə olunması proseslərinin tədqiqi həm nəzəri, həm də praktiki əhəmiyyəti cəhətdən aktualdır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin əsas məqsədi, radiasiya-kimyəvi üsulla (termoradioliz) SKN-40 kauçuku əsasında alınmış kompozit materialların şüalanma dozəsindən, temperaturdan və istifadə olunan polifunksional birləşmələrin (PFB) təbiətindən asılı olaraq tikilmə kinetikasının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, kompozisiyaların texnoloji və fiziki-mexaniki, istismar xassələrini təkmilləşdirməklə aqressiv mühitə davamlı elastomer materialın alınması olmuşdur.

Dissertasiya işində göstərilən məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

1. Halogen tərkibli, triazin və maleimid birləşmələrinin iştirakı ilə termoradioliz üsulu ilə SKN-40 kauçuku əsasında tərkiblərin (resepturanın) müəyyən edilməsi və onun əsasında vulkanizatların alınması;
2. Radiasiya-kimyəvi üsulla polifunksional birləşmələrin (PFB) təsiri nəticəsində SKN-40 kauçukunda gedən tikilmə prosesinin mahiyyətinin öyrənilməsi;
3. SKN-40 kauçukunun vulkanlaşmasında müxtəlif polifunksional qruplara malik maleimid, triazin birləşmələrinin tikici agent və sensibilizator kimi effektivliyinin öyrənilməsi;
4. SKN-40 kauçuku əsasında alınmış materialların texniki və istismar göstəricilərinin öyrənilməsi;
5. Neft, kabel, elektrotexnika və maşınqayırma sənayələrində istifadə olunan yüksək temperaturun təsirinə davamlı, aqressiv mühitə və çoxsaylı deformasiya şəraitində işləyə bilən elastomer materialların alınması üçün tövsiyə olunan tərkibin və vulkanlaşma üsulunun təklif edilməsi;

Tədqiqatın obyektı və metodları. Rezin qarışığını hazırlayarkən tədqiqat obyektı olaraq tərkibində 40%-ə qədər akrilonitril olan SKN-40 markalı butadien-nitril birgə polimeri götürülmüşdür. Radiasiya-kimyəvi üsulla müxtəlif kiçikmolekullu polifunksional

birləşmələrin köməyi ilə aqressiv mühitə davamlı elastomer materialının alınması tədqiqatın əsas predmetini təşkil edir.

Tədqiqat işində müxtəlif fiziki-kimyəvi təcrübi metodları, Skanedic Elektron Mikroskop (SEM) və Tranmissiyaedici Elektron Mikroskop (TEM), Furiye İnfraqırmızı (İQ) (FT-İR) və Elektron Paramaqnit Rezonans (EPR) spektroskopiyası, istifadə edilmişdir. Nümunələrin tərkibi Alov ionlaşması Detektoru (FİD) vasitəsilə Qaz xromotoqrafında karbohidrogen tərkibi də araşdırılmışdır. Zol-gel və reoloji analiz üsulu ilə fəza torunun struktur parametrləri, vulkanizatların parametrləri, radiasiya - kimyəvi çıxım (RKÇ), tikilmiş molekulaların sayı ($1/Mn\tau$), effektiv cərgəli əlaqələrin sayı ($1/Ms$) təyin olunub. Həmçinin EM-in fiziki və mexaniki xassələrini təyin etmək üçün standart analizlər aparılmışdır (QOST və ASTM). Həmçinin alınmış nümunələrdə yaranmış rabitələrin kimyəvi izahı, yeni alınmış tərkiblərin strukturları (kristal və ya amorf fazaların yaranması mexanizmi) Rentgen Faza Diffraksiya (RFD) spektroskopiyası üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- SKN-40 kauçukunun radiasiya-kimyəvi vulkanlaşması üçün halogen tərkibli, maleimid və triazin birləşmələrinin eyni vaxtda vulkanlaşdırıcı agent, sürətləndirici və sensibilizator kimi istifadə imkanı öyrənilmişdir.

- Kiçikmolekullu polifunksional birləşmələrin vulkanizatın reoloji xassələrinə, fəza torunun quruluş parametrlərinə, kauçukun molekul quruluşuna və effektiv çarpaz əlaqələrin yaranmasına təsiri tədqiq edilmişdir.

- Xlor tərkibli aromatik birləşmə olan heksaxlor-p-ksilolun (HXPK) təsiri ilə kompozitin tərkibində labil mikroquruluşun formalaşmasını təmin edən reaksiya mexanizminin müəyyən edilməsi və əsaslandırılması üzrə tədqiqatlar aparılmışdır.

- Rezin birləşmələrinin resepturasına daxil edilən kimyəvi əlavələrin (sürətləndiricilər, doldurucular, sensibilizatorlar, plastifikatorlar və s.) onun texnoloji, fiziki-mexaniki və termo-aqressiv davamlılıq xassələrinə təsiri öyrənilmiş və ağır iş şəraitində xidmət müddəti uzun olan rezin məmulatlarının istehsalı üçün SKN-

40 əsasında yeni optimallaşdırılmış rezin qarışığının tərkibi təklif edilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

- İlk dəfə olaraq SKN-40 kauçukunun radiasiya - kimyəvi üsulla vulkanlaşma prosesinə aktivator kimi müxtəlif metal oksidlərinin, sensibilizator kimi 2,4 dixlor-6-dietil aminosimmtriazin (DXDEAST) və bis-4-trixlormetil-fenil-dixlormetan (TXMFDXM) birləşmələrinin, tikici agent kimi heksaxlor p-ksilolun (HXPK) və 2,4 dimetilfenil maleimid (DMFM) təsiri öyrənilmişdir.

- SKN-40 əsaslı qarışıqda Agidol-2 (2,2-metilen-bis-4-metil-6-tret-butilfenol) birləşməsinin termiki stabilizator və antioksidant kimi istifadəsi tədqiq olunmuşdur.

- İlk dəfə olaraq, HXPK, DMFM və DXDEAST maddələrinin iştirakı ilə aparılan radiasiya - kimyəvi vulkanlaşma prosesinə ZnO və MgO oksidlərinin birgə təsiri öyrənilmişdir.

- Şüalanma şəraitinin hava və ya vakuumda aparılmasının SKN-40-HXPK binar qarışığının quruluş xassələrinə təsiri ilk dəfə öyrənilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Aqressiv mühit və yüksək temperaturda, mürəkkəb dinamik yükləmə şəraitində uzun müddət işləmək üçün nəzərdə tutulmuş elastomer materialların vulkanlaşma üsulu tövsiyə olunub. Bu metod, tədqiq olunan kiçikmolekullu birləşmələrin (HXPK, DXDEAST, DMFM) iştirakı ilə radiasiya - kimyəvi vulkanlaşmanı təmin edir, havada və aqressiv mühidə termiki köhnəlməyə və çoxsaylı dartılma zamanı dinamik dözümlülüyə davamlı elastomer əldə etməyə imkan verir. Tədqiqat nəticəsində alınmış vulkanizatlar neft sənayesində kipləşdirici material kimi istifadə oluna bilər.

Tədqiqat işinin aprobasiyası və tətbiqi: Dissertasiya işinə aid AAK tərəfindən qəbul edilmiş beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləşmə sistemlərinə daxil olan daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə dərc edilməsi tələb olunan 3-ü təkmüəllifli olmaqla 7 məqalə nəşr olunub. Ümumilikdə, dissertasiya işi 11 elmi (7 məqalə, 4 tezis) əsərdə öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda göstərilən beynəlxalq və respublika miqyaslı elmi konfranslarda müzakirə edilmişdir: I International scientific conference of young researchers (Bakı–2017г.), XXI международная молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и их применение» (Казань, 2019), XII International Conference “Nuclear and Radiation Physics” (Almaty, 2019), V Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2019),

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun, “Polimerlərin radiasiya kimyası və texnologiyası laboratoriyasında və Təcrübə-sənaye zavodunda yerinə yetirilmişdir. Alınan kompozitlərin morfoloji xüsusiyyətləri Bakı Dövlət Universitetinin Nanotexnologiyalar Mərkəzində yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi bütövlükdə 145 səhifədə yerləşdirilib. O, 40 şəkil və 21 cədvəl də daxil olmaqla, girişdən, 5 (beş) fəsildən, nəticədən, istifadə edilmiş 152 adda ədəbiyyat siyahısından, ixtisarların və şərti işarələrin siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi (məndəki boşluqlar, şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) – 190300 işarədir (giriş-13405, I fəsil – 60200, II fəsil – 30100, III fəsil – 32905, IV fəsil – 22590, V fəsil - 27900 nəticə – 3200 işarə).

İŞİN MƏZMUNU

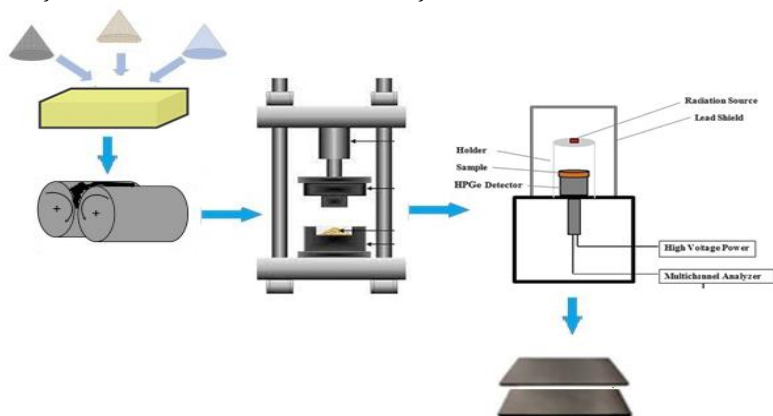
Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsəd və vəzifələri, tədqiqatın obyekti və predmeti, tədqiqat metodları, işin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və digər mühüm xarakteristikaları haqqında məlumat verilmişdir.

Birinci fəsil icmal xarakteri daşıyır və sintetik kauçuklar əsasında müxtəlif vulkanlaşma üsulları ilə əldə edilmiş nümunələrin quruluşu, fiziki–kimyəvi xassələri, onların tətbiq sahələrindən bəhs olunur. Burada əsas diqqət elastomer qarışıqlarının tərkibinin tikilmə prosesinə və alınmış materialın xassələrinə təsirinə yönəlmişdir. Əldə

olunan materialların xassələrinin müxtəlif parametrlərin təsiri nəticəsində dəyişməsi, eyni zamanda bu parametrlərdən asılı olaraq onların xassələrinin variasiya imkanları da araşdırılmış, potensial tətbiq baxımından optimallaşdırılmış parametrlər müəyyən olunmuşdur.

İkinci fəsil butadien-nitril birgə polimeri əsasında radiasiya-kimyəvi üsulla aqressiv mühitə davamlı elastomer materialların alınma üsullarına həsr edilmişdir. Burada tədqiqat işində istifadə edilən elkin materialların, tikici agentlər, doldurucu və plastifikatorlar, antirad maddələr, sürətləndirici, stabilizator və aktivatorların fiziki-kimyəvi və teniki göstəriciləri, həmçinin nümunələrin alınmasında istifadə olunan radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma üsulunun texnoloji əsasları ətraflı şərh edilmişdir. Prosesin sxemi şəkil 1-də verilmişdir. SKN-40 əsaslı qarışıqların alınması üçün müəyyən edilmiş inqredientlərin lazimi miqdarı ilkin mərhələdə vərdənədə mexaniki qarışdırılır, daha sonra hidravlik presdə 180°C temperaturda 5 dəq. qızdırılır və ionlaşdırıcı şüalanma mənbəyi olan Co^{60} köməyi ilə vulkanlaşdırılır.

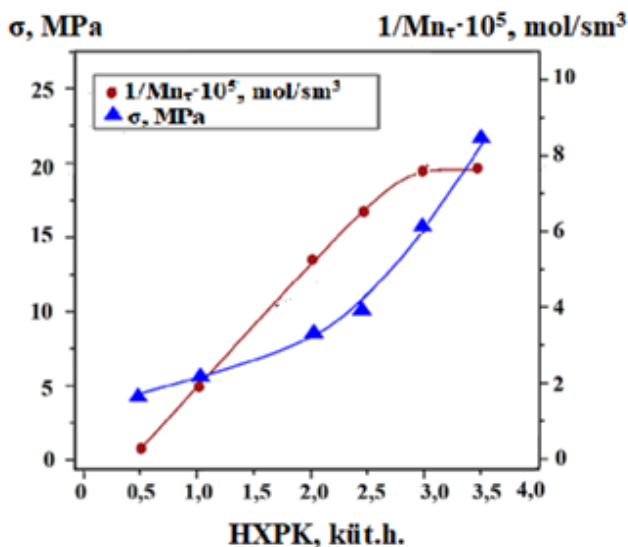
Öyrənilən nümunələrin tərkibi, quruluşu və xassələrinin öyrənilməsinin əsas fiziki-kimyəvi və mexaniki tədqiqat üsulları təsvir edilmiş və nəzəri əsasları izah edilmişdir.



Şəkil 1. Texnoloji prosesin sxematik təsviri.

- 1 - inqredientlər; 2 - komponentləri qarışdırmaq vərdənə;
3 - hidravlik press; 4 – gamma-şüa qurğusu;
5 – vulkanizatlar**

Üçüncü fəsilə, elastomer materialın alınmasında istifadə olunan vulkanizatların quruluş, plasto-elastik və reoloji xassələrinin tədqiqinə həsr edilib. Burada mexaniki həllolma zamanı binar və kvazi sistemlərin γ -şüalanma dozasından və istifadə olunan PFB-dən asılı olaraq, plasto-elastik xassələrinin və fəza toru parametrlərinin dəyişməsi öyrənilmişdir. İlk öncə, SKN-40 elastomerinin radiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşma prosesində, kiçik molekullu xlor-üzvi birləşmə olan, heksaxlor-p-ksilolun (HXPk) tikici agent kimi rolu araşdırılmışdır. İstifadə olunacaq HXPk-un, optimal miqdarını müəyyən etmək üçün onun qatılığının polimer torunun sıxlığına və vulkanizatın möhkəmliyinə (dartılmaya qarşı möhkəmlik həddinə) təsiri tədqiq edilmişdir (şəkl.1.).

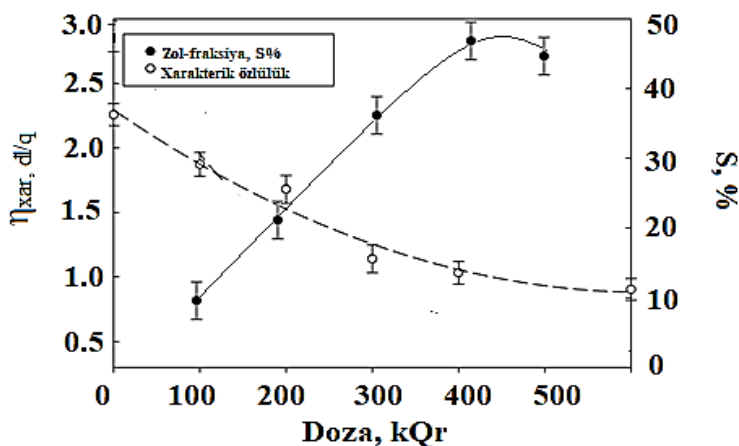


Şəkil 2. SKN-40 elastomeri üçün HXPk birləşməsinin qatılığından asılı olaraq tikilmiş molekulların sayı və dartılma zamanı qırılma həddi (σ , MPa)

Şəkil 2.-dən görünür ki, tikici agentin sistemdə olan qatılığı artdıqca, tikilmiş molekulların sayı artır, lakin dartılma zamanı

möhkəmlik həddi HXPk-nın 3.0 küt.h. qatılığına qədər artsa da, qatılığın daha çox artırılması ilə azalmışdır. Alınmış nəticəni nəzərə alaraq, növbəti tədqiqatlarda məhz bu qatılıqdan istifadə olunmuşdur.

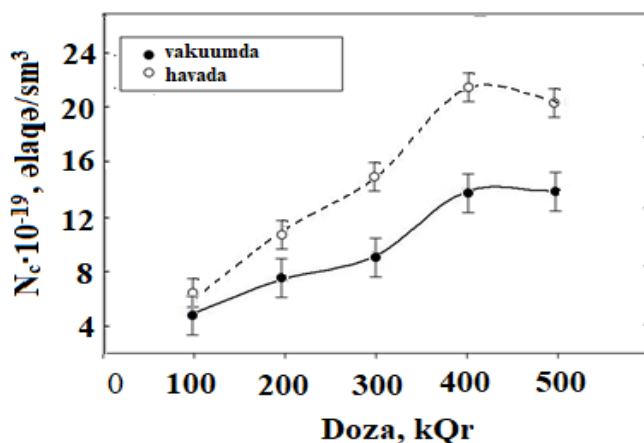
Şəkil 3-də, SKN-40-HXPk (100 küt. kauçuk - 3 küt. h. HXPk) binar sisteminin xarakterik özlülüynün şüalanma dozəsindən (havada) asılı olaraq dəyişməsi göstərilmişdir. Verilmiş qrafikdən göründüyü kimi, 100 kQr dozada SKN-40-HXPk sistemi üçün xarakterik özlülük 0.7-dir. Udulan dozanın artması ilə özlülüynün artması müşahidə olunur ki, bu da polimerdə molekulda xilində gedən tikilmə prosesi ilə əlaqələndirilir. Udulan dozanın 400 kQr -dən yuxarı artması ilə isə xarakterik özlülük azalmışdır. Vulkanizatın molekulyar çəkisinin azalması polimer zəncirində gedən destruksiya prosesinin üstələməsi ilə əlaqədardır.



Şəkil 3. SKN-40-HXPk binar sistemi üçün xarakterik özlülüynün və zol fraksiyanın miqdarının şüalanma dozəsindən asılılığı

Məlumdur ki, radiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşma zamanı prosesin səmərəliliyinə təsir edən vacib amillərdən biri də şüalanma şəraitidir (hava və ya vakuum). Bu məqsədlə tədqiq olunan binar sistem, həm vakuum, həm də hava şəraitində eyni dozalarda şüalandırılmışdır. Şəkil

4-də, havada və vakuumda şüalanma dozasının tikilmə sürətinə təsiri, tikilmiş əlaqələrin sayından asılılığı göstərilmişdir. Çarlisbi nəzəriyyələrinə əsaslanaraq, 100 eV udulmuş enerjiyə görə hesablanmış radiasiya kimyəvi çıxım ($G_{rkç}$) 400 kQr dozada $21 \cdot 10^{-19}$, əlaqə/sm³ bərabərdir və 500 kQr-dən daha yüksək dozalarda getdikcə azalır. Bu göstərici, SKN-40 qarışıqları üçün daha əvvəl aparılmış tədqiqat işlərindəkindən daha böyükdür. Qeyd edək ki, yüksək molekul çəkili SKN-40 üçün 100 eV-ə görə $\sim G_{rkç} = 9$ bərabərdir. Vakuumda isə bu çıxımın nisbətən aşağı olduğu müəyyən olunmuşdur və 400 kQr doza ilə şüalanmış nümunədə $14 \cdot 10^{-19}$, əlaqə/sm³ bərabərdir. Bu havada oksidləşmə proseslərinin tikilməyə müsbət təsiri ilə izah olunur.



Şəkil 4. SKN-40-HXPK binar sistemi üçün radiasiya kimyəvi çıxımın ($G_{rkç}$) şüalanma dozasından asılılığı

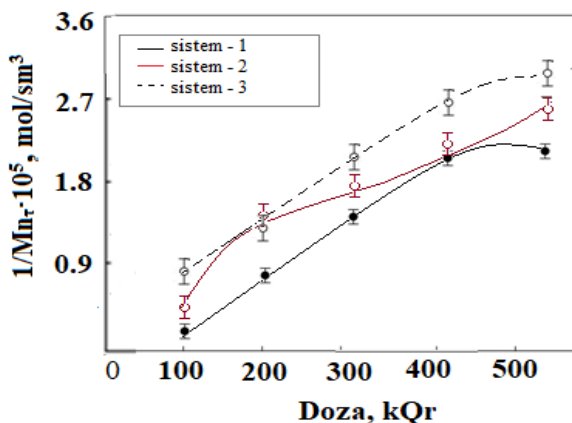
Radiasiya vulkanlaşma proseslərində çarpaz əlaqələrin yaranması üçün tələb olunan udulmuş dozanı azaltmaq üçün polifunksional birləşmələrdən istifadə olunur. Bu sensibilizator xassəli birləşmələrin köməyi ilə tikilmiş polimer şəbəkənin sıxlığını, habelə kiçik dozalardan istifadə edərək çarpaz tikilmiş polimerin optimal xassələrini yüksətməyə də imkan verir. Bu birləşmələr ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında baş verən destruksiya proseslərinin baş vermə ehtimalını azaldır və hətta aradan qaldıra bilir.

Deyilənləri nəzərə alaraq, SKN-40 qarışığı üçün polifunksional monomerlər olan 2,4 dioxlor-6-dietil aminosimmtriazin (DXDEAST) və bis-4-trixlormetil-fenil-dixlormetanin (TXMFDXM) ilk dəfə sensibilizator kimi sınaq edilmişdir və müqayisəli tədqiq edilmişdir. Təcrübə üçün SKN-40 əsasında Cədvəl 1.-də göstərilən verilmiş tərkibli kompozitlər hazırlanmış və 100-500 kQr dozalarda şüalandırılmışdır.

Cədvəl 1. Tədqiq olunan sistemlərin tərkibi

Komponentlər	100 küt.h kauçuka görə		
	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3
SKN-40	100	100	100
TXMFDXM	2.5	-	2.5
DXDEAST	-	2.5	2.5

Şəkil 5 - də hər üç sistem üçün tikilmiş molekulaların sayının $1/M_n$ dəyişməsinə əsasən demək olar ki, bütün dozalarda tikilmiş molekulaların SNK-40-DXDEAST-TXMFDXM sistemi üçün maksimumdur.



Şəkil 5. Şüalanma dozasından asılı olaraq hər üç sistem üçün tikilmiş molekulaların sayının dəyişməsi

Alınmış nəticələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, hər iki xlorotərkibli üzvi birləşmə radiasion vulkanlaşma prosesində SKN-40 elastomeri üçün sensibilizator kimi istifadə edilə bilər.

Sensibilizatorlar radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma zamanı sistemdə yaranan radikalların (ionların) sayını artırmaqla tikilmə reaksiyasının sürətlə getməsinə və yeni C-C əlaqələrinin yaranmasına zəmin yaradır. Ancaq bu tip rabitələrin hesabına tikilmiş vulkanizatların da bir sıra üstün cəhətləri ilə yanaşı, çatışmazlıqları da var.

Tələb olunan istismar xassələrinə malik elastomer materiallar almaq üçün digər labil rabitələrin olması vacibdir. Aparılan tədqiqat işində istifadə olunan sensibilizatorların özlərinin də reaksiyada iştirakı və öz fragmentləri hesabına yeni labil əlaqələrin yaratması ehtimalını araşdırmaq üçün 300 və 500 kQr dozalarda şüalanmış qarışıqların toluolda ekstraksiyası aparılmışdır. Ekstraktda qalan monomerə əsasən, elastomerə tikilmiş monomerin miqdarını təyin etmək mümkün olmuşdur. Nəticələr cədvəl 2.-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Radiasiyanın təsirindən sonra SKN-40 əsəli sistemlərdə elastomerlə əlaqəli polifunksional monomerlərin miqdarı

Doza, kQr	Elastomerlə əlaqəli polifunksional monomerlərin miqdarı, %	
	DXDEAST	TXMFDXM
300	74,2	69,4
500	82,3	78,6

Cədvədəki məlumatlardan belə nəticə çıxır ki, tədqiq olunan polifunksional monomerlər radiasiya təsirindən elastomer molekullarına bağlanır. Aparılan tədqiqat işində əsas məqsəd polifunksional monomerlərin optimal konsentrasiya miqdarını, vulkanlaşma parametrlərindən asılı olaraq doza diapazonunu müəyyən etməkdir. Bu məqsədlə SKN-40 markalı elastomerin

HXPk-un iştirakı ilə radiasion tikilmə prosesinə polifunksional monomer- 2,4 dimetilfenil maleimidin (DMFM) təsiri öyrənilmişdir. Analizlər göstərmişdir ki, HXPk iştirakı ilə müxtəlif dozalarda şüalanan SKN-40 elastomerinin DMFM birləşməsinin qatılığından asılı olaraq xarakterik özlülüyü $[\eta_{\text{xar}}]$ dəyişir.

SKN-40-HXPk-DMFM sistemində 100 kQr dən kiçik dozalarda tikilmə praktiki olaraq getmədiyi, 100 kQr doza ilə vulkanlaşmış kompozitdə isə gel fraksiyanın miqdarının 6% olduğu müəyyənənleşib. Şüalanma dozasının miqdarı artdıqca gel fraksiyanın miqdarı monoton olaraq qalxır və 400 kQr də 58%-ə çatır.

Məlumdur ki, polifunksional qruplara malik birləşmələrin iştirakı ilə gedən vulkanlaşma prosesində aktivləşdirici agent kimi metal oksidlərindən istifadə olunur. Bu zaman istifadə olunan metal oksidin təbiəti, həm vulkanlaşma prosesinin sürətinə, həm də vulkanizatın quruluş parametrlərinə təsir edir. Müxtəlif növ metal oksidlərinin radiasiyanın təsiri ilə SKN-40 əsaslı elastomer qarışıqlarında rolunu araşdırmaq tədqiqat işində qarşıya qoyulan məsələlərdən idi. Bu məqsədlə HCl molekulu ilə müxtəlif sürətlə reaksiyaya daxil olan ZnO, CuO, CaO və MgO oksidləri ayrı-ayrılıqda SKN-40-HXPk sistemində əlavə edilmiş və hər bir nümunə üçün tikilmə prosesinə təsiri müqayisə edilmişdir (Cədvəl 3).

Cədvəl 3. Muni viskozimetrində təyin edilmiş vulkanlaşma prosesinə müxtəlif metal oksidlərinin təsiri (423 K)

Xlor üzvi birləşmə 3 küt.h.	Metal oksid 5 küt. h.	Tikilmə prosenin başlanması τ_5 , dəq.	Tikilmə sürətinin əmsalı $\tau_{35} - \tau_5$, dəq.
1	2	3	4
HXPk	ZnO	3,8	4,2
	MgO	4,0	6,0
	CdO	4,4	6,6
	Al ₂ O ₃	5,6	6,7

Tikilmə prosesinə elastomerin kimyəvi tərkibi ilə yanaşı vulkanlaşma rejimi də birbaşa təsir edir. Bu məqsədlə cədvəl 4.-də göstərilmiş tərkibli sistemləri üç müxtəlif üsulla: temperaturun, radiasiyanın və termoradiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşdırılmış və cərgəli və tikilmiş əlaqələrin miqdarı cədvəl 5. -də təqdim edilmişdir.

Cədvəl 4. Öyrənilən nümunələrin kimyəvi tərkibi

Komponentlər	100 küt. kauçuka görə		
	Sistemlər		
	1	2	3
SKN-40	100	100	100
DXDEAST	3, 0	-	-
TXMFDXM	-	3,0	-
DMFM	-	-	3, 0
ZnO	5, 0	5, 0	5, 0
Rubraks	1, 5	1, 5	1, 5
Aqidol	2, 0	2, 0	2, 0

Agidol-2 (2,2-metilen-bis-4-metil-6-tret-butilfenol) termiki ədəbiyyatda məlum stabilizatorudur və doymamış dien kauçukları əsasında alınan EM-1, oksidləşdiricilərin təsirindən könəlməsindən effektiv şəkildə qoruyur və rezinin aqressiv maye mühitində istismarı zamanı yüksək dayanıqlılığını təmin edir.

Tədqiqat işinin bu mərhələsində yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik Agidol-2 birləşməsini antioksidant kimi istifadə etmək maraq kəsb edirdi. Göründüyü kimi istifadə olunan PFB-lər vulkanizatın tikilmə prosesinə təsiri tikilmə şəraitindən asılı olaraq fərqlidir.

Cədvəl 5. SKN-40 əsaslı müxtəlif 3 sistem üçün cərgəli və tikilmiş əlaqələrin miqdarının tikilmə şəraitindən asılılığı

Elasto- mer sistem	Vulkanlaşma rejimi					
	Termiki (143°Cx40')		Radiasiya D=400 kQr		Termoradiasiya 180°C x 5'+D=300 kQr	
	Cərgəli əlaqə- lərin miqdarı , 1/M _{nr}	Tikilmiş əlaqələrin sayı, sm ³	Cərgəli əlaqə- lərin miqdarı , 1/M _{nr}	Tikilmiş əlaqələrin sayı, sm ³	Cərgəli əlaqə- lərin miqdarı, 1/M _{nr}	Tikilmiş əlaqələrin sayı, sm ³
Sistem-1	1.4	6.4	0.8	2.9	2.1	7.5
Sistem-2	1.1	5.9	1.0	2.4	1.7	6.3
Sistem-3	0.8	4.7	0.8	2.2	1.1	3.8

Xüsusi səthin sahəsi (75-85 m²/ q), yağ ədədi (90-110 ml/100 q) kimi parametrlər nəzərə alınmaqla, doldurucu kimi soba üsulu ilə alınmış P324 (П324) markası seçilmişdir. Fiziki və mexaniki xüsusiyyətləri öyrənilən SKN-40 əsaslı vulkanizat 500 kQr dozaya qədər şüalanmış və tərkibi 2,0 küt.h. DMFM, 3.0 küt.h. DXDEAST, 5.0 küt.h. ZnO və 50 küt.h. P324 doldurucudan ibarətdir. Alınmış vulkanizatların fizikimexaniki xassələri cədvəl 6.-da təqdim edilmişdir.

Dispers quruluşlu texniki karbonun tətbiqi ilə şüalanmış vulkanizatların fəza quruluş parametrlərinin dəyişməsinə səbəb olur və möhkəmlik həddi əhəmiyyətli dərəcədə artır, həmçinin termiki köhnəlməyə qarşı müqaviməti yüksəlir. Radiasiya dozasının (500 kQr -ə qədər) artması ilə möhkəmlik həddinin monotonik olaraq artdığı aşkar edilmişdir. Daha yükək (600 kQr) dozalarda elastomer elastikliyini itirir və uzanma 5% azaldığı müəyən edilmişdir.

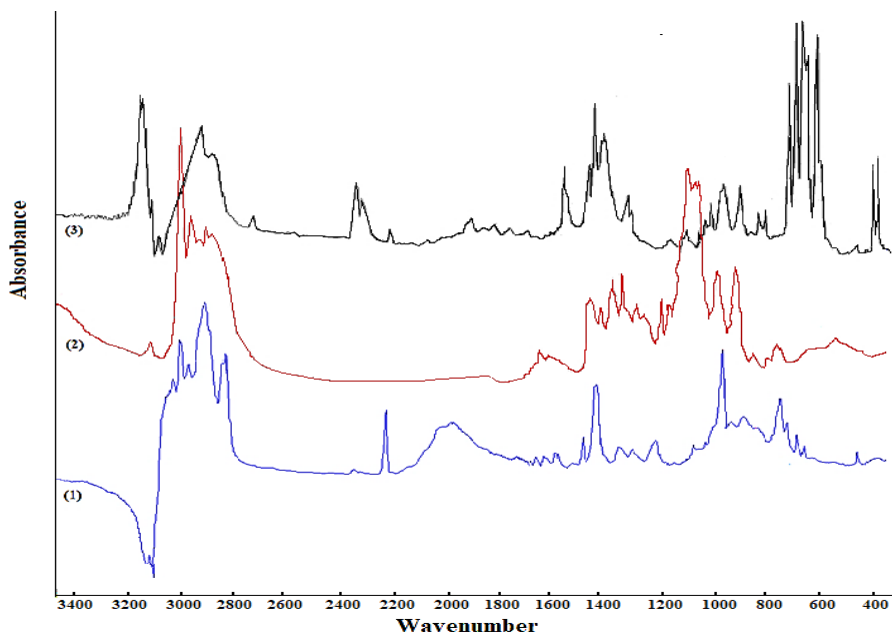
Cədvəl 6. SKN-40 əsasında doldurulmuş vulkanizatların fiziki və mexaniki xüsusiyyətlərinə temperatur və şüalanma dozasının təsiri

Göstəricilər	Termiki vulkanlaşma (150°C), мин.		Radiasiya vulkanlaşması, kQr		
	20	40	200	400	600
Uzanma zamanı şərti gərginlik, MPa	11,4	20,0	6,2	13,4	10,3
Dartılma zamanı şərti möhkəmlik, MPa	10,7	13,7	8,1	8,9	9,3
Nisbi uzanma, %	680	620	710	710	690
Termiki köhnəlmə əmsali (150° C, 150 saat):					
Möhkəmliyə görə	0,62	0,85	0,54	0,59	0,62
Nisbi uzanmaya görə, ε, %	0,44	0,57	0,48	0,55	0,58
Dinamiki dözümlülüyə görə, N, MPa	0,58	0,65	0,57	0,61	0,63
Benzin-benzol qarışığında şişmə zamanı kütlə dəyişməsi (3:1, 80°C, %)	47	41	53	42	38

Dördüncü fəsil, BNK – HXPK – ZnO və BNK – HXPK – DMFM – ZnO polimer sistemlərində quruluş dəyişiklərinin tədqiqinə həsr edilib. Sistemlərin Furiye İQ spektrinin təhlili göstərdi ki, bir sıra spektral dəyişiklər baş verir. (şək. 6.). Burada dəyişikliklər 1440 sm^{-1} və 1340 sm^{-1} baş verir ki, bu da öz növbəsində $\text{-C}\equiv\text{N}$ qrupunun -CH_2 əlaqələrinə uyğun gəlir. Həmin aralıqlarda baş verən dəyişikliklərə əsasən -C-CH- əlaqəsinin mövcudluğunu da göstərmək olar ki, bu isə öz növbəsində tək İQ spektroskopiyaya ilə isbat edilməsi bir qədər çətinidir. Həmçinin, burada 750 sm^{-1} intervalında C-Cl əlaqəsinin mövcudluğu açıq aydın görünür. Qeyd etmək vacibdir ki, DXDEAST molekulu özündə xlor atomu saxlasa da, 1230 sm^{-1} intervalında siqnalın özünü biruzə verməsi maddənin özlülüyü ilə

izah olunur.

Bundan əlavə, bütün spektrlərdə $2230\text{-}2320\text{ sm}^{-1}$ aralığında dəyişiklik görünür. BNK spektrində bu dəyişiklik məhz 2230 sm^{-1} intervalında görsənir ki, bu da öz növbəsində $\text{-C}\equiv\text{N}$ (karbon-azot) üçqat rabitəsinin mövcudluğuna dəlalət edir. 2320 sm^{-1} intervalında olan sürüşmələrdə isə, $\text{-C}\equiv\text{N}$ qrupunun və metal oksidlərinin mürəkkəb quruluşunu təsvir edən spektrlər görə bilərik. Radiasiyaya məruz qaldıqdan sonra BNK əsaslı qarışıqların İQ spektrlərində baş verən dəyişikliklər polimer molekulunda nitrilə bağlı -CH- qruplarında, eləcə də ikiqat bağlı $\text{-CH}_2\text{-}$ qruplarında baş verən reaksiyalarla izah edilə bilər.

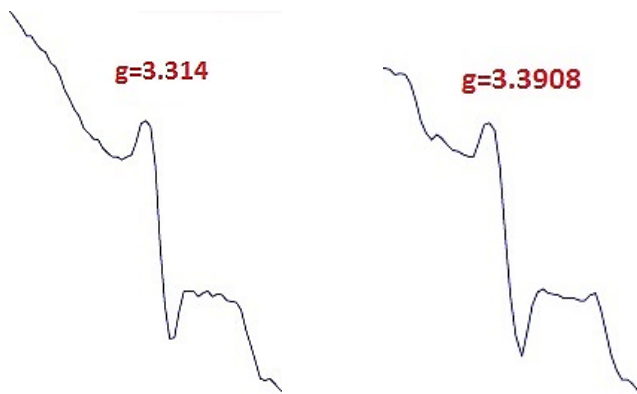


**Şəkil 6. Tədqiq edilən kompozitlərin FTİR spektrləri:
BNK (1), BNK + DXDEAST (2), BNK + DMFM (3)**

Tədqiqat obyektini polimer olduğu üçün, bu nümunələrdə radikalların əmələ gəlib-gəlməməsi, əmələ gələn radikalların

əmələgəlmə mexanizmi bu tədqiqat işində mühüm aspektlərdən sayılırdı. Bu məqsədlə alınan nümunələrin EPR analizləri aparılmışdır. Bir neçə nümunənin şüalanmış halda EPR tədqiqatları aparıldığına baxmayaraq, yalnız bir nümunənin (BNK–DXDEAST) təmsalında müqayisələr aparılıb. Digər nümunələrdə də uyğun nəticələr əldə olunduğu və qanunauyğunluğun mövcudluğu EPR tədqiqatları zamanı isbat olunmuşdur.

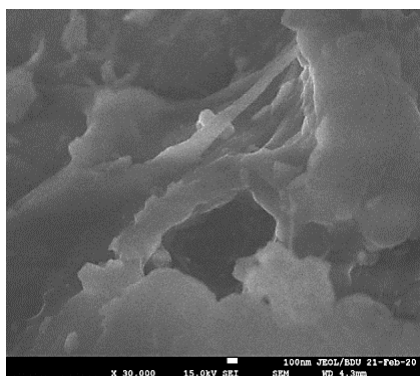
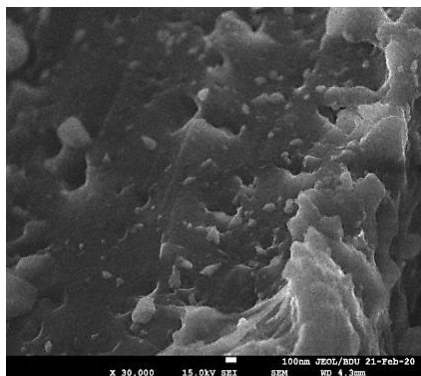
Şəkil 7.-də 100 kQr doza ilə şüalanmış BNK–DXDEAST kompozitinin EPR spektri göstərilmişdir ki, burada şüalanma nəticəsində iki radikalın meydana çıxdığı açıq-aydın görülür. Həmçinin, şüalanmamış nümunənin EPR spektrlərində olan piklərin g faktorunun müvafiq olaraq $g=3.314$ və $g=3.908$ olması və şüalanma zamanı g faktorların əhəmiyyətli dərəcədə artması kimyəvi çevrilmələrin baş verdiyini, başqa sözlə desək, tikilmənin həyata keçdiyini deməyə əsas verir.



Şəkil 7. Şüalanmış nümunələrdə əmələ gələn radikalların EPR spektri

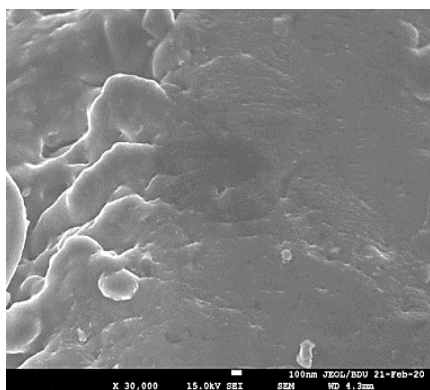
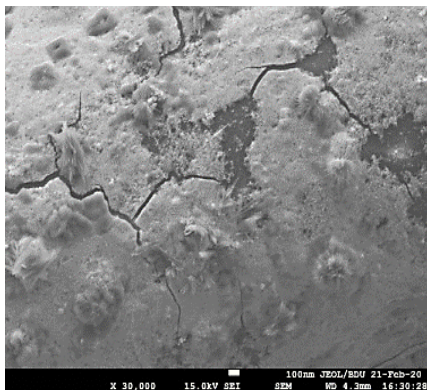
Dissertasiya işində texniki karbonlu və karbonsuz səthdə gedən proseslər SEM vasitəsilə öyrənilmişdir (şək.8 və 9). Nümunələr SEM JEOL JSM-7610F Schottky Field Emission Skanedici Elektron mikroskopunda çəkilib. Hər bir nümunədən 5 (beş) müxtəlif hissələrdən 30000 (otuz min) dəfə böyüdülmək analizlər aparılıb.

100 nm ölçülərdə ştrixlər müqayisə üçün şəkillərdə göstərilib.



Şəkil 8. Texniki karbonsuz hazırlanmış nümunələr

Şəkillərdən göründüyü kimi, texniki karbonun iştirakı olmadan aparılan vulkanlaşma prosesinin nəticəsi olaraq, olduqca kələ-kötür səthlər yaranıb. Texniki karbonun iştirakı olmadan alınan nümunələrdə səthdə baş verən proseslərin xaoslu olduğu da göz qabağındadır.



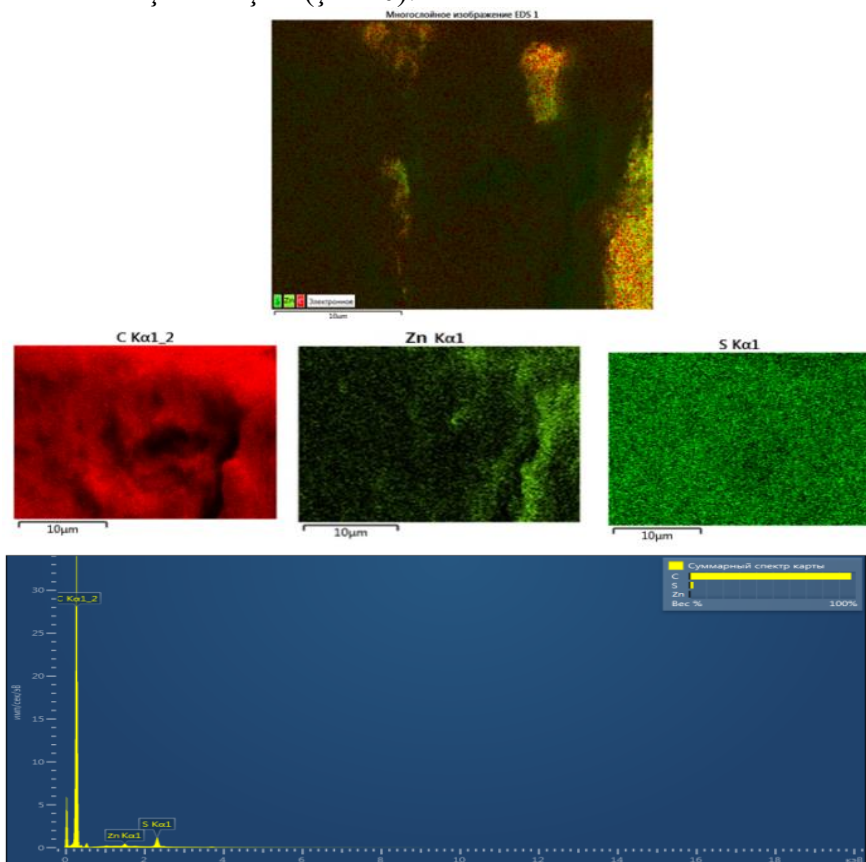
Şəkil 9. Texniki karbonla hazırlanmış nümunələr

Lakin, bunun əksi olaraq, texniki karbon iştirakı ilə gedən vulkanlaşma məhsullarında səthlərdə xaoslu kənar çıxıntılar gözə

dəymir.

Həmçinin, texniki karbonla əldə olunmuş nümunələrdə səthlərdə nahamarlıqlar yoxdur, səthlərdə strukturlaşma və nizam nəzərə çarpır. Bu istifadə olunan doldurucunun radiasiyanın təsirindən özünün də tikilmədə iştirak etməsi ilə izah edilə bilər.

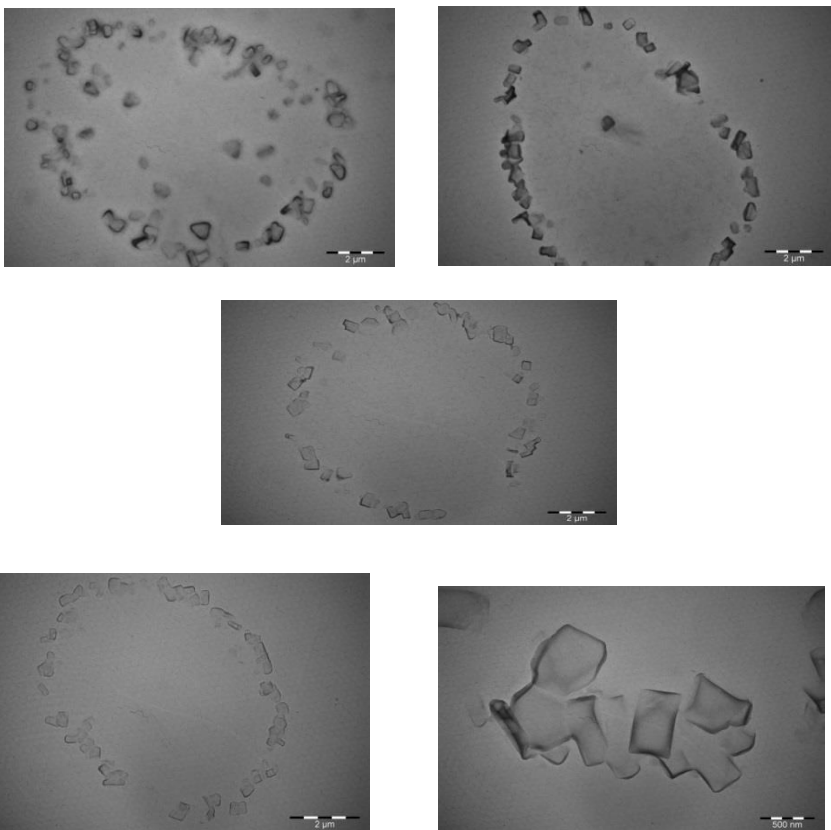
Nümunələr SEM cihazında EDXS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) Dispersiv Enerji Qamma Spektroskopiyası ilə öyrənilmişdir. Bu metodda da texniki karbonlu və karbonsuz nümunələr araşdırılmışdır (şək.10).



Şəkil 10. Texniki karbonsuz nümunələrin EDXS göstəriciləri

Analiz nəticələrindən görünür ki, nümunələr özlərində əsasən C (karbon), Al (alüminium) və elementlərini ehtiva edir. Ümumi fonun qırmızıya çalmaması nümunələrin texniki karbonsuz aparıldığının isbatıdır. Həmçinin, Zn Sink oksid (ZnO) olduğunu göstərir.

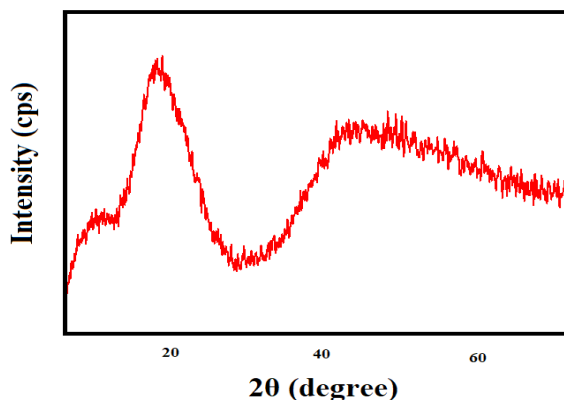
Struktur dəyişiklərinin və metal oksid hissəciklərinin paylanmasını daha dəqiq araşdırmaq üçün, dissertasiya II çərçivəsində Transmissiyaedici Elektron Mikroskop qurğusundan istifadə edilmişdir. Nümunələr JEOL JEM-2100F markalı, 100 kV gücə malik qurğuda, həlledilmiş maddələrin mikroskop qridlərinə tibbi şpris vasitəsilə püskürdülməsi üsulu ilə çəkilib (Şək.11).



Şəkil 11. Alınmış nümunələrin TEM analizləri

Analiz üçün müvafiq olaraq, şüalanmış, şüalanmamış, texniki karbonlu və texniki karbonsuz olmaqla dörd nümunə götürülmüşdür. TEM analizinin nəticələrindən də görünür ki, bütün nümunələrdə metal oksidləri müəyyən qanunauyğunluqla paylanmış və ovalvari strukturlar əmələ gətirmişdir. Nümunələrin təqribən 70000 (yetmiş min) dəfə böyüdülməsindən sonra məlum olub ki, 200 nm-ə qədər ölçülərdə olan metal nanohissəciklər aqlomerasiya edərək bir-birilə birləşir və daha dayanıqlı hala gəlirlər. Bu da onu göstərir ki, mexaniki qarışıqlar yaxşı alınıb və metal oksidlər xaotik deyil, harmonik olaraq nümunələrin daxilində paylanıb.

Nümunələrin rentgen analizi onların identifikasiyası üçün vacib üsullardan biridir. Belə ki, burada bu nümunələrin stukturunu təyin etməklə yanaşı burada formalaşan hissəciklərin ölçülərini təyin etmək mümkündür. İlkin olaraq, matris kimi götürülən SKN-40 elastomerinin rentgen analizi şəkil 12-də verilmişdir.

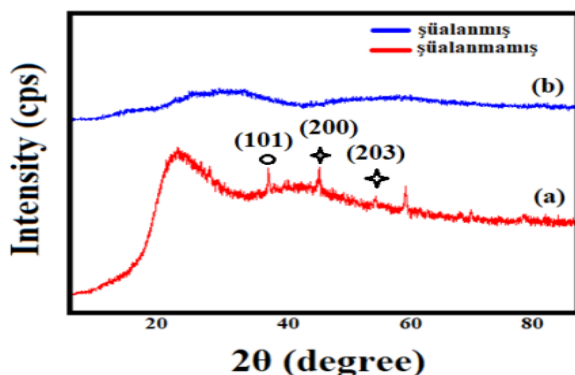


Şəkil 12. SKN-40 elastomerinin rentgen difraktoqramları

Şəkil 12-də göstərilən difraksiya mənzərəsindən BNK $2\theta=20^\circ$ intervalında xarakterik amorf quruluşa malik, geniş pik müşahidə olunur. Burada hər hansı kristallik quruluş mövcud deyil.

Şüalanmadan öncə və sonra SKN-40 – HXPK – DMFM – ZnO kompozitin nümunələrin rentgen difraktoqramları şəkil 13-də

verilmişdir. Şüalanmamış SKN-40 – HXPK – DMFM – ZnO kompozitinin difraktoqramında, $2\theta=36.7^\circ$ -də müşahidə olunan pik heksaqonal fazada formalaşan ZnO nanohissəciklərinə aiddir. Bu pik (101) Miller indeksinə uyğun gəlir və kristalloqrafik bazada kart nömrəsi PDF code no: 00-036-1451 ilə identifikasiya olunur. Digər iki pik Difraksiya Standartları üzrə Birgə Komitə (JCPDS) ilə müqayisə edildikdə kart nömrəsi No.01-075-0576 ilə identifikasiya olunur. Burada da heksaqonal fazada ZnO nanohissəciklərinin meydana gəldiyini müşahidə etmək olar. Bu piklər də uyğun olaraq (200) və (203) Miller indekslərinə uyğun gəlir.



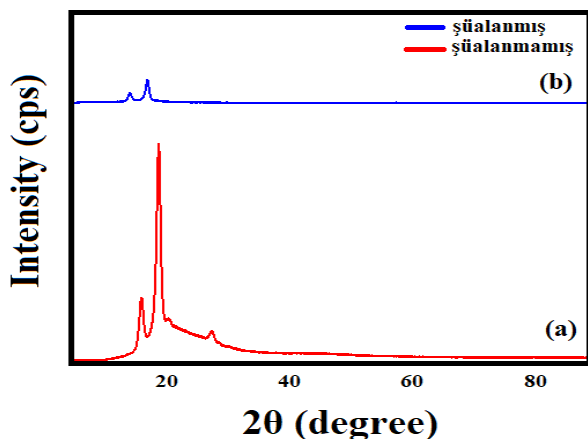
Şəkil 13. SKN-40 – HXPK – DMFM – ZnO kompozitinin rentgen difraktometrləri. a) şüalanmamış, b) şüalanmış

Bu nümunələrin şüalanmasından əldə olunan nümunələrin rentgen difraktoqramları şəkil 13 (b)-də verilmişdir. Şüalanmanın təsiri nəticəsində isə burada yaranan kristalloqrafik quruluş nisbətən dağılmış və amorf quruluş meydana gəlmişdir.

Şüalanmış SKN-40 – HXPK – DMFM – ZnO – texniki karbon kompozitinin daxilində formalaşan nanohissəciklərin orta ölçüsü isə 78.06 nm olaraq hesablanmışdır.

Beləliklə, demək olar ki, polimerlərin termiki emal nəticəsində tikilməsi zamanı matrisdə kristallik quruluşlar əmələ gəlmişdir. Bu, polimerin tərkibinə daxil olan karbon zəncirlərinin həyəcənlanması və

aralarında yeni əlaqələr meydana gələrək kristallaşma prosesi baş verməsi ilə izah oluna bilər. Şüalanmanın təsiri ilə baş verən tikilmələrdə isə əmələ gələn struktur nisbətən zəif kristallik quruluş və ya ümumiyyətlə amorf quruluş meydana gətirir.



Şəkil 14. SKN-40 – HXPK – DMFM – ZnO – texniki karbon kompozitinin rentgen difraktometrləri. a) şüalanmamış, b) şüalanmış

Beşinci fəsilə müxtəlif komponentlərin iştiraki ilə SKN-40-ın radiasiya-kimyəvi vulkanlaşmasının texnoloji aspektləri, aqressiv mühitin elastomerlərin möhkəmlik xassələrinə təsiri, vulkanizatların mexaniki xassələrinə temperaturun təsiri, kimyəvi aqressiv mühitlərin vulkanizatların köhnəlməsinə təsiri araşdırılmışdır.

Kompozisiyanın tərkibi cədvəl 3-də göstərilmişdir. SKN-40 kauçukunun tikilməsi üçün aşağımolekullu birləşmələr seçilərək, iki faza arasındakı kimyəvi qarşılıqlı təsir nəzərə alınmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, SKN-40 elastomeri Defoyə görə yüksək sərtliyə malikdir (1700-2500 qş), aşağımolekullu məhsullarla çox zəif qarışır.

Vərdənədə plastikleşmə prosesini asanlaşdırmaq və elastiklik vermək üçün modifikator olaraq ED-5 epoksid qətranı istifadə edilmişdir. İlk tərkibə əlavə olunan ZnO aktivator kimi istifadə edilmişdir. Tikici agentlər olaraq xlortərkibli aromatik birləşmələrin

effektivliyini qiymətləndirmək üçün TXMFDXM, 2,4-dixlor-dietilaminosim-triazin-stabilizator (DXDEAST) və 2,4-dimetilfenilmaleimiddən (DMFM) istifadə edilmişdir. Təklif olunan qarışığın tərkibi cədvəl 7-də verilmişdir.

Cədvəl 7. SKN-40 əsasında termo-radiasiya vulkanizatlarında komponentlərin tərkibi və miqdarı

Komponent	Miqdar (küt.h., elastomerin 100 küt.h.)
SKN -40	100
DAEMK	3.0
HXPK	3.0
DXDEAST	2.0
TXMFDXM	2.0
Agidol-2	5.0
ZnO	3.0
MgO	2.0
ED-5	3.0
Mazut	0.5
Texniki karbon (P324)	60
T=180°C×5' D=300 kQr	

Məlumdur ki, EM -lərin istismar xassəsi təmasda olduqları mühitin temperaturundan əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Bu amillərin təsirini öyrənmək üçün, neft mühəndisliyində istifadə olunan qazma qurğularının və digər qurğuların qatı aqreqatların işləməsini gərəkdiren aqressiv mühitlə təmasdan əvvəl və sonra, PFB tərkibli EM -nin xassələri sınaqdan keçirildi. Analizlərin nəticələri cədvəl 8-də verilmişdir. İstilik və ionlaşdırıcı şüalanmadan istifadə edərək hər üç növ texnoloji prosesin xassələri araşdırılmışdır (cədvəl 8.).

Radiasiya-kimyəvi yolla alınan rezin məlumatlar göstərdi ki, tərkibində PFB (HXPK, DXDEAST, DMFM) olan, SKN-40 əsaslı vulkanizatlar, kükürdün iştirakı ilə əldə edilən məlum tərkiblərə nisbətən aqressiv mühidə daha az şişir; 80-100°C-də su və neft tərkibli

məhlullarda yüksək köhnəlmə əmsalına malikdir. Bu vulkanizatların maye mühitlə təmasından sonra sıxılma zamanı qalıq deformasiyanın dəyəri, termiki və radiasiya-kimyəvi vulkanizatlarından daha aşağı olduğu ortaya çıxdı. Bu, polikükürd əlaqələri ilə müqayisədə daha yüksək möhkəmliyi olan C-C əlaqələrin meydana gəlməsi (rabitə enerjisi C-C = 66.2 kkal / mol, C-S-C = 52 kkal / mol) radiasiya vulkanizatlarına yüksək termiki və fiziki- mexaniki dayanıqlıq verməsi ilə izah olunur.

Cədvəl 8. Aqressiv mühitlərdə köhnəldikdən sonra SKN-40 əsasında doldurulmuş vulkanizatların istismar göstəriciləri

Göstəricilər	Vulkanlaşma növü		
	Termiki (143°Cx40')	Radiasion D=500 kQr	Radiasiya-kimyəvi 160°C x 5'+D=300 kQr
Dartılmaya qarşı müqavimət (MPa) (80-100°C) mühitdə			
Dəniz suyu	11	9	13
Neft məhlulu	10	10	14
Piro kondensant	12	11	12
Sıxılmanın qalıq deformasiya yığılması, ε, (100°C)			
Dəniz suyu	70	55	58
Neft məhlulu	63	47	51
Piro kondensant	60	42	45
Termiki köhnəlmə əmsalı, K (100°C)			
Dəniz suyu	0.77	0.79	0.75
Neft məhlulu	0.87	0.81	0.89
Piro kondensant	0.69	0.72	0.82
Şişmə dərəcəsi, küt. %			
Dəniz suyu	114	85	88
Neft məhlulu	68	71	57
Piro kondensant	71	56	48

Radiasiya vulkanizatlarının möhkəmliyi termiki və radiasiya vulkanizatlarından daha aşağıdır, lakin termiki köhnəlməsinə və həlledicilərə qarşı müqavimət baxımından onları üstələyir.

Elastomerlərin deformasiya xüsusiyyətlərinin analiz etmək üçün uzun müddət yüklənməyə məruz qalmaqla, yüksək temperatur və aktiv bir mühit tələb olunur. Bu şərtlərdən biri elastomerlərin deformasiya xassələrini dəyişdirmək üçün kifayətdir. Üstəlik, elastomer materialların iş qabiliyyəti, qalıq deformasiyanın yığılması, tarazlıq modulu və relaksasiya gərginliyini öyrənməklə rezin material kifayət qədər dəqiqliklə xarakterizə edilə bilər. Cədvəl 9.-dan göründüyü kimi, gərgin vəziyyətdə TS-1 yanacağında köhnəlmə zamanı, elastomerin xassələrində fərqli bir dəyişiklik müşahidə olunur. Beləki, havada olduğu kimi yanacaqda da temperaturun artması ilə qalıq deformasiyanın yığılması davamlı olaraq artmışdır. Əldə edilmiş qanunauyğunluqlar, yanacaqda və havada köhnəlmə zamanı destruksiya prosesinin qatqısının artması ilə bağlı qənaətləri təsdiq edir.

Statik gərginlik olduqda, destruksiya proseslərin artması, kimyəvi prosesin mexaniki aktivləşməsinin əlamətlərindən biridir.

Cədvəl 9. Havada və yanacaqda SKN-40 əsaslı təklif olunan radiasiya-kimyəvi vulkanizatların xassələrinə temperaturun təsiri

T, köhnəlmə, °C	Tikilmə dərəcəsi, γ (24 s.)		Sıxılma zamanı daimi deformasiya (E, qalıq, 20%, 24s)		Tarazlıq modulu, E %		Relaksasiya gərginliyi σ_t / σ_0 , MPa (24s)	
	Havada	yanacaqda TS-1	havada	Yanacaqda TS-1	havada	Yanacaqda TC-1	havada	Yanacaqda TC-1
100	9.7	3.6	60	40	20	40	0.9	0.8
125	12.8	5.9	70	50	40	60	0.8	0.7
150	16.0	8.3	80	65	60	80	0.7	0.6
200	21.0	12.4	90	75	80	100	0.7	0.5

Cədvəl 9. da elastomerlərin köhnəlməsindən sonra gərginliyin relaksasiyasında dəyişikliyin fərqli olduğu görünür. Elastomerlərdə

gərginliyin relaksasiyasında dəyişiklik fərqi yüksək adsorbsiya qabiliyyəti ilə izah edilə bilər. Havada və yanacaqda relaksasiya proseslərindəki fərq, elastomerlərdə iki elementar relaksasiya prosesi ilə izah olunur; 1-üstmolekulyar quruluşun yenidən qruplaşması; 2-kimyəvi rabitələrin yenidən qruplaşması.

ƏSAS ELMİ NƏTİCƏLƏR

1. SKN-40 markalı butadien-nitril birgə polimeri və müxtəlif polifunksional monomerlər əsasında, radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma üsulu üçün rejim müəyyən edilmiş və elastomer qarışıqlar alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, oksigenli mühitdə şüalandırılmış vulkanizatlar öz plasto-elastik xassələrinə görə vakuumda vulkanlaşmış nümunələrdən üstündür.
2. Müəyyən olunmuşdur ki, 100 küt.h. polimer qarışığa 2-3 küt.h. reaktiv polifunksional qruplara malik kiçikmolekullu monomerlərin (DMFM, TXMFDXM, DXDEAST, HXPK) əlavə edilməsi, γ -şüalarının təsiri ilə vulkanlaşdırılan SKN-40 elastomerinin fəza quruluş parametrlərini və reoloji xassələrini yaxşılaşdırmağa imkanı verir. Həmçinin, təyin olunmuşdur ki, aktivator kimi sink oksid və doldurucu kimi P324 (soba üsullu TK) istifadəsi daha yüksək nəticələr əldə etməyə imkan verir. 3 küt.h. malein turşusunun dialil efirinin (DAEMK) də vulkanlaşma prosesinin sürətini artırdığı müəyyən edilmişdir.
3. Müəyyən olunmuşdur ki, sensibilizator kimi təsiri ilk dəfə öyrənilən 2,4 dixlor-6-dietil aminosimmtriazin (DXDEAST) və bis-4-trixlormetil-fenil-dixlormetan (TXMFDXM) birləşmələrinin hər ikisi tikilmə reaksiyasında effektivdir. Lakin, DXDEAST-ın iştirakı ilə alınan sistemdə tikilmələrin sayı digər sistemə nisbətən daha çoxdur. Beləki, temperatur və radiasiyanın təsiri nəticəsində bu birləşmələrin parçalanma məhsullarının elastomerlə yeni labil əlaqələrin yaratması ehtimalı olunur. Bu, toluolda ekstraksiya üsulu ilə elastomerlə əlaqəli polifunksional monomerlərin miqdarının (DXDEAST- 82,3%, TXMFDXM üçün 78,6%) müqayisəsi ilə təsdiqlənir.
4. Müəyyən olunmuşdur ki, SKN-40 markalı butadien-nitril birgə polimeri və müxtəlif polifunksional monomerlər əsasında alınmış qarışıqlar və vulkanizatlarda, radiasiya kimyəvi çıxım və tikilən effektiv molekulların sayı, gel fraksiyanın miqdarı şüalanma dozası artdıqca monoton olaraq artır. Beləki, 100 kQr doza ilə vulkanlaşmış SKN-40-HXPK-DMFM kompozitdə gel

fraksiyanın miqdarı 6% olduğu halda, doza 400 kQr-ə çatdıqda 58%-ə qədər artır. 500 kQr dozadan yüksək dozalarda isə əksinə, bu parametrlərdə azalma müşahidə olunur.

5. Radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma yolu ilə SKN-40 və seçilmiş tikici agent, sensibilizator, sürətləndirici, doldurcu, antioksidant, plastifikator əsasında, fiziki və mexaniki xassələrinə görə aqressiv maye müitinə və çoxsaylı deformasiyalara, 100-200° C temperatur aralığında köhnəlməyə davamlı elastomer materiallar (rezin) əldə etmək mümkün olmuşdur. Ümumi kompleks xassələrinə əsaslanaraq, alınmış materiallar neft və qazçıxarma, maşınqayırma və gəmiqayırma sənayələrində müxtəlif aqreqlər üçün kipləşdirici materialın hazırlanması üçün tətbiq edilməsi tövsiyə oluna bilər.

**Disssertasiyanın mövzusunə dair dərc olunmuş elmi
əmərlərin siyahısı:**

1. Sh.M.Mammadov, **H.N.Akundzada**, R.F.Khankishiyeva, J.S.Mammadov, G.A.Mammadova, P.I.Ismayilova, A.K.Mammadov, A.I.Azadaliyev, M.N.Mirzayev, Effect of gamma irradiation on the crosslinking process of nitrile-butadiene rubber with triazine and maleic compounds, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, 2020, 12(3), p. 81-87.
2. R.F.Khankishiyeva, **H.N.Akundzada**, O.H.Akberov, E.O.Akberov, S.M.Mammadov, Z.A.Aslanli Effect of nano-dimensional powders of metal oxides on the physico mechanical properties of vulcanized nitrile rubber / New Materials, Compounds and Applications, New Materials, Compounds and Applications, 2018, 2(1), p. 90-102
3. **H.N.Akundzada**, Khankishiyeva R.F., Aliyeva S.B., Mammadov J.S., Ahmedova S.V., Mammadov S.M. // Character of crosslinking isoprene nitrile elastomer with influence of irradiation and temperature / Journal of Baku Engineering University - Chemistry And Biology, 2017, 1(1), p. 87-95
4. **Г.Н. Ахундзаде**, Влияние технического углерода на структуру и свойства эластомеров / Pedaqoji Universitetinin Xəbərləri, 2019, 67(4), c.124-131.
5. **Г.Н. Ахундзаде**, Особенности бессерного вулканизация бутадиен-нитрильного каучука осуществленного различными способами / “Gənc Tədqiqatçı” Jurnalı, C. 5, №2, 2019, s. 69-77
6. **H.N.Akundzada**, Sh.M.Mammadov, A.I.Azadaliyev, J.S.Mammadov, G.A.Mammadova, P.I.Ismayilova, The combined structure of nitrile-butadiene rubber by influence of

heat and ionizing radiation in the presence of triazine and maleimid compounds / Journal of Radiation Researches, V. 6, №2, 2019, p. 38-43

7. **H.N.Akundzada**, The effect of hexochlorocyclopentadiene and chlorine-containing cyclic organic derivatives of dicarboxylic acid on the structure of the butadiene-nitrile rubber SKN-40 under the influence heat and γ -irradiation / Journal of Radiation Researches, V. 6, №1, 2019, p. 65-69
8. Ш.М.Мамедов, Г.Н.Ахундзаде, Р.Ф.Ханкишиева, Д.Ш.Мамедов, XXI международная молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и их применение» Казань, 23-27 сентября, 2019
9. Ш.М.Мамедов, Г.Н.Ахундзаде, Р.Ф.Ханкишиева, Д.Ш.Мамедов, Разработка радиационно-химической технологии изготовления Агрессивно-устойчивых эластомерных материалов / 12th International Conference “Nuclear and Radiation Physics”, Almaty, 24-27 June, 2019
10. Ш.М.Мамедов, Г.Н.Ахундзаде, Р.Ф.Ханкишиева, Д.Ш.Мамедов, Исследование структурно-механических свойств эластомерных нанокompозитов на основе бутадиен - нитрильного каучука / V Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 2019, 30 октября-1 ноября
11. Ш.М.Мамедов, Г.Н.Ахундзаде, Р.Ф.Ханкишиева, Д.Ш.Мамедов, Термическая и радиационная вулканизация бутадиен- нитрильного каучука в присутствии малеимидных и хлортриазиновых соединений / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş Tələbələrin I Respublika Elmi Konfransları, Bakı, 10 May 2019

Dissertasiyanın müdafiəsi « 07 » oktyabr 2022-ci il tarixində saat 15:00 -da AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.22 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə küç., 9.

Dissertasiya ilə AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat «06» sentyabr 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 03. 09. 2022

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39260

Tiraj: 100