

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazma hüququnda

**RADİASIYA-KİMYƏVİ ÜSULU İLƏ BUTADIEN-NİTRİL KAUCUKU
ƏSASINDA AQRESSİV MÜHİTƏ DAVAMLI ELASTOMER
MATERİALLARININ ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas: 2305.01 – “Nüvə kimyası”

Elm Sahəsi: Kimya

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

D İ S S E R T A S İ Y A

İddiaçı: _____ **Hacı Vahid Natiq oğlu Axundzadə**

Elmi rəhbərlər: _____ **k.e.d. Şiraz Məcnun oğlu Məmmədov**

Bakı – 2021

MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ.....	6
I FƏSİL. RADİASIYA-KİMYƏVİ ÜSULLA AQRESSİV MÜHİTƏ DAVAMLI ELASTOMER MATERIALLARIN ALINMASI (ƏDƏBİYYAT İCMALI).....	12
1.1 Elastomerlərin kiçikmolekullu birləşmələrlə radiasiya-kimyəvi strukturlaşması.....	13
1.1.1. Sintetik kauçukların kükürdlü vulkanlaşması.....	14
1.1.2. Sintetik kauçukların peroksidli və polihalogenli vulkanlaşması.....	16
1.1.3. İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə polimerlərdə gedən tikilmə prosesi.....	19
1.2. Elastomer kompozitin tərkibinin tikilmə prosesinə və alınmış materialın xassələrinə təsiri.....	21
1.3. Elastomerlərin kiçikmolekullu birləşmələrin iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi tikilməsi.....	23
1.3.1. Triazin birləşmələrinin iştirakı ilə elastomerlərin vulkanlaşm.....	28
1.3.2. Elastomerlərin maleimid birləşmələrinin iştirakı ilə vulkanlaşması.....	32
1.3.3. Radiasiya-kimyəvi proseslərdə sensibilizatorların rolu.....	37
1.4. Elastomerlərin mexaniki və kimyəvi davamlılığı.....	39
1.5. Ədəbiyyat icmalından çıxan nəticələr və seçilmiş tədqiqat istiqamətin əsaslandırılması.....	43
II FƏSİL. AQRESSİV MÜHİTƏ DAVAMLI ELASTOMERİN ALINMASI VƏ TƏDQİQAT METODLARI.....	45
2.1. İstifadə olunan tədqiqat obyektləri və materiallar, onların xüsusiyyətləri.....	47
2.2. Elastomer qarışıqlarının və materialların alınma metodikası	48
2.2.1. Radiasiya və termoradiasiya vulkanlaşmanın texnologiyası.....	48
2.3. Elastomer qarışığının plasto-elastik və reoloji xassələrinin təyini metodları.....	51
2.4. Bərabər şişmə metodu ilə cərgəli əlaqələrin təyini.....	52
2.5. EPR spektroskopiyaya metodu ilə radikalların təyini.....	57

2.6. Skanedici (SEM) və transmission (TEM) mikroskopik metodları ilə səth analizləri.....	58
2.7. Rentgen struktur analiz metodu.....	59
2.8. Vulkanizatların fiziki və mexaniki xassələrinin təyini.....	60
2.9. Vulkanizatın termiki yaşlanma proseslərinin öyrənilməsi metodları.....	61
2.10. Vulkanlaşma zamanı ayrılan qaz məhsulların analizi üçün qaz xromatoqrafiyası (QX) metodu.....	61

III FƏSİL. RADİASIYA ÜSULU İLƏ ALINMIŞ SKN-40 ƏSASLI VULKANİZATLARIN FƏZA QURULUŞ PARAMETRƏRİNİN TƏDQİQİ.....62

3.1. SKN-40 əsaslı elastomerin HXPk iştirakı ilə radioliz prosesi.....	62
3.2. SKN-40 əsaslı elastomerin radiasiya üsulu ilə vulkanlaşma prosesinə 2,4 dixlor-6-dietil aminosimmtriazin (DXDEAST) və bis-4-trixlormetil-fenil-dixlormetan (TXMFDXM) birləşmələrinin sensibilizator kimi təsiri.....	66
3.3. SKN-40 elastomerinin HXPk iştirakı ilə radiasiya üsulu ilə vulkanlaşma prosesinə malein turşusunun diallil efirinin (MTDE) tikici agent kimi təsiri.....	69
3.4. Kiçik molekullu birləşmələr və metal oksidin iştirakı ilə alınmış SKN-40 əsaslı qarışıqın vulkanlaşma prosesinə γ -şüalanmanın təsiri.....	71
3.5. SKN-40 əsaslı vulkanizatların radiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşmasına texniki karbonun təsiri.....	81
3.6. III fəsildən çıxan nəticələr.....	86

IV FƏSİL. BNK – HXPk – ZnO VƏ BNK – HXPk – DMFM – ZnO POLİMER SİSTEMLƏRİNDƏ STRUKTUR DƏYİŞİKLƏRİN TƏDQİQİ.....88

4.1. Furiye İnfrakırmızı spektroskopiya üsulu ilə BNK və HXPk-in kimyəvi qarşılıqlı əlaqəsinin öyrənilməsi.....	88
4.2. Elektron-Paramaqnit-Rezonans (EPR) spektroskopiya metodu ilə polimer materialında radikal tikilmə prosesinin öyrənilməsi.....	88
4.3. Skanedici Elektron Mikroskop (SEM) vasitəsilə materialın daxili struktrunun və EDS metodu ilə element analizinin təhlili.....	89

4.4. Rentgen difraktometrlərlik analiz üsulu ilə termiki və radiasiya vulkanizatların quruluşun öyrənilməsi.....96

4.5. IV fəsildən çıxan nəticələr.....97

V FƏSİL. SKN-40 ƏSASINDA ÇOKOMPONENTLİ SİSTEMLƏRİN RADİASIYA-KİMYƏVİ VULKANLAŞMASININ TEXNOLOJİ ASPEKTLƏRİ98

5.1. Radiasiya vulkanizatların quruluşunun və tərkibinin SKN-40-ın fiziki və mexaniki xassələrinə təsiri.....98

5.2. Radiasiya-termiki vulkanizatların qarışıqlarının quruluşunun və tərkibinin fiziki və mexaniki xassələrinə təsiri.....102

5.3. SKN-40-ın əsasında elastomer materialların termiki və radiasiya qocalmasının tədqiqi.....104

5.4. Fəsil 5-dən çıxan nəticələr.....113

NƏTİCƏLƏR.....115

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI117

Qəbul edilmiş qısaltmaların siyahısı132

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi: Müasir dövrdə oksidləşdirici və aqressiv mühitə qarşı yüksək müqavimətə malik olan BNK əsaslı elastomer materialları sənayedə geniş istifadə olunur.

Bu problem, çətin şərtlərdə işləyən, müxtəlif aqreqatlı hermetik hissələri kimi EM-in geniş istifadə olunduğu neft, neft-kimya, maşınqayırma sənayesi üçün aktualdır.

Elastomer materialların (EM) yüksək istismar xüsusiyyətlərinin əldə edilməsinin yollarından biri də, vulkanlaşma agentləri və üsullarından istifadə etməklə, müxtəlif vulkanlaşma strukturları yaratmaqdır.

Məlumdur ki, radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma üsulu ilə molekullar arasında C-C və C-S-C rabitələrinin üstünlüyü təşkil edən elastomerlər almaq mümkündür. Bu cür elastomerlər yüksək temperatura və aqressiv mühitə davamlılığı ilə fərqlənir, lakin kifayət qədər fiziki və mexaniki davamlılıq xassələrinə malik deyillər. Digər tərəfdən, bəzi maleimid, triazin və halogen tərkibli üzvi birləşmələr yüksək temperaturda bir sıra qiymətli istismar xassələrinə, yüksək dinamik material dözümlülüyünə malik olan, müxtəlif növ fəza düyünlərinin əmələ gəlməsi hesabına həm möhkəm, həm də labil materiallar əldə olunması üçün elastomer materiallarının vulkanlaşdırıldığı məlumdur.

Triazin birləşmələri radiasiya vulkanlaşmasının sensibilizatorları kimi də istifadə olunur, yəni bu maddələr optimal şüalanma dozasını azaltmağa imkan verir. Bu səbəbdən polimer sistemlərində kiçikmolekullu reaksiyaqabiliyyətli birləşmələrin radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma proseslərində istifadəsi, qoyulmuş problemin həlli üçün perspektivli görünürdü. Qeyd edək ki, bu sahədə görülmən işlər az saydadır, ölkəmizdə isə bu istiqamətdə araşdırmalar demək olar ki, yox səviyyəsindədir.

Yuxarıda göstərilənlərlə əlaqəli olaraq, halogen tərkibli, triazin və maleimid birləşmələrinin iştirakı ilə yüksək temperatur və radiasiyanın təsirindən istifadə edərək, aqressiv mühitə davamlı elastomerlər və materiallar əldə etmək üçün istifadə

olunan butadien-nitril kauçukunun (BNK) vulkanlaşma proseslərinin tədqiqi həm nəzəri, həm də praktik əhəmiyyəti olan aktual problemdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri: Tədqiqatın əsas məqsəd və vəzifələri müxtəlif sinifləri birləşdirən quruluşların qanunauyğunluqlarının aşkar olunmağı – halogen və -C-C, N-C-N, C-S-C, C-NH tərkibli maleimid, triazin birləşmələrinin effektivliyinin, onların vulkanlaşma və sensibilizator agentləri kimi radiasiya - kimyəvi vulkanlaşma şəraitində müəyyənləşdirilməsi; BNK-nın vulkanlaşma prosesinin mahiyyətinin öyrənilməsi; aqressiv mühitə və çoxsaylı deformasiyalar şəraitində yüksək temperatur təsirinə davamlı olan elastomer materialları əldə etmək üçün tövsiyə olunan vulkanlaşma metodunun sınaqlarıdır.

Tədqiqat metodları: Dissertasiya işinin obyektı butadien və akrilonitrilin birgə polimerləşmənin məhsulu olan SKN-40 markalı butadien-nitril kauçuku (BNK) seçilmişdir. Radiasiya - kimyəvi vulkanlaşma prosesini aktivləşdirmək üçün sink oksidi (ZnO) istifadə edilmişdir.

Radiasiya - kimyəvi proseslərdə sürətləndirici, tikilmə agentı, sensibilizator və plastifikator kimi maleimid, triazin, texniki karbon və haloid tərkibli birləşmələr istifadə edilmişdir.

Tədqiqat işində müxtəlif fiziki-kimyəvi təcrübi metodları, Skanedicı Elektron Mikroskop (SEM) və Tranmissiyaedicı Elektron Mikroskop (TEM), Furiye İnfraqırmızı (İQ) (FT-İR) və Elektron Paramaqnit Rezonans (EPR) spektroskopiyası, istifadə edilmişdir. Nümunələrin tərkibi Alov ionlaşması Detektoru (FİD) vasitəsilə Qaz xromatoqrafında karbohidrogen tərkibi də araşdırılmışdır. Zol-gel və reoloji analiz üsulu ilə fəza torunun struktur parametrləri, vulkanizatorların parametrləri, radiasiya - kimyəvi çıxım (RKÇ), tikilmə molekulların sayı ($1/M_{nr}$), effektiv cərgəli əlaqələrin sayı ($1/M_s$) təyin olunub, həmçinin elastomerin fiziki və mexaniki xassələrini təyin etmək üçün QOST-dan istifadə edilib. Termiki və şüalanmış vulkanizatorlarının kimyəvi çevrilmələrini DTA üsulu ilə öyrənilmişdir. Həmçinin alınmış nümunələrdə yaranmış rabitələrin kimyəvi izahı, yeni alınmış tərkiblərin

strukturları (kristal və ya amorf fazaların yaranması mexanizmi) Rentgen Faza Diffraksiya (XRD) spektroskopiyası üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- BNK-nın radiasiya-kimyəvi vulkanlaşması üçün halogen tərkibli, maleimid və triazin birləşmələrinin eyni vaxtda vulkanlaşdırıcı agent, sürətləndirici və sensibilizator kimi istifadə imkanı.

- kiçikmolekullu birləşmələrin reoloji xassələrinə, vulkanizatların fəza torunun parametrlərinə, BNK-nın molekul quruluşuna və cərgəli əlaqələrin yaranma effektivliyinə təsirinin nəticələrinin öyrənilməsi.

- vulkanlaşma agentlərindən olan heksaxlor p-ksilolun (HXPk) BNK ilə qarşılıqlı əlaqəsinin bəzi elementlərinin kimyası;

- təklif olunan vulkanlaşma metodundan istifadə edilərkən elastomerin xassələrinin yaxşılaşdırılması ehtimalı;

- təklif olunan üsulla elastomer materialların məlum materiallar ilə vulkanlaşma hesabına əldə edilmə imkanı.

Tədqiqatın elmi yeniliyi: BNK-nın (SKN-40) radiasiya-kimyəvi vulkanlaşması zamanı halogen tərkibli, triazin və maleimid birləşmələrinin vulkanlaşdırıcı agentləri kimi effektivliyi öyrənilmişdir.

Halqadakı növbəli C-Cl rabitələri ilə və açıq zəncirdə N-C-C quruluşları, azot atomu və NH qrupları olan birləşmələrin yüksək effektivliyinə malik olduğu göstərilmişdir.

BNK-nın tədqiq olunan birləşmələrlə radiasiya - kimyəvi vulkanlaşması zamanı vulkanlaşma şəraitində üç paralel prosesin baş verdiyi aşkar olunub - tikilmə prosesinə gətirib çıxaran vulkanlaşma agentinin elastomerlə qarşılıqlı əlaqəsi; mürəkkəb və çox mərhələli bir proses olan tədqiqi birləşmələrin termiki parçalanması və parçalanma məhsullarının elastomerlə qarşılıqlı əlaqəsi.

Vulkanlaşma agentlərin termostabilliyi onların vulkanlaşma aktivliyinə və fəza torunun parametrlərinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir, onların strukturlarının aktivliyi arasında əlaqə qurulmuşdur.

Radiasiya - kimyəvi vulkanlaşma prosesinə metal oksidlərinin təsiri HXPK, DMFM və DXDEAST maddələrin köməyi ilə öyrənilmişdir.

HXPK, DMFM, DXDEAST, ZnO və texniki karbon tərkibli yüksək xassəli elastomerlər termoradiasiya vulkanlaşma üsulu ilə əldə edilə biləcəyi göstərilmişdir.

BNK-nın radiasiya tikilmə proseslərində DXDEAST-nin sensibilləşmə təsiri təyin olunmuşdur.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Aqressiv mühit və yüksək temperaturda, mürəkkəb dinamik yükləmə şəraitində işləmək üçün nəzərdə tutulmuş elastomer materialların vulkanlaşma üsulu tövsiyə olunub. Bu metod tədqiq olunan kiçikmolekullu birləşmələrin (HXPK, DAFST, DTBFM) iştirakı ilə radiasiya - kimyəvi vulkanlaşmanı təmin edir, havada və aqressiv mühitdə termiki yaşlanmaya, və çoxsaylı dartılma zamanı dinamik dözümlülüyə davamlı elastomer əldə etməyə imkan verir.

Yenilik və texniki işlər Azərbaycan patentləri ilə qorunur.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda sadalanan elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur:

1. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş Tələbələrin I Respublika Elmi Konfransları,
2. V Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы и перспективные технологии», Россия, Москва
3. 12th International Conference “Nuclear and Radiation Physics”, Kazakstan, Almaty
4. XXI международная молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и их применение» Россия, Казань

Nəşrlər. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 11 əsər çap olunmuşdur. Bunlardan 7-si Ali Attestasiya Komissiyasının siyahısında olan jurnallarda çap edilmiş məqalə, həmçinin 6 tezis, müxtəlif səviyyəli konfransların məruzələridir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Tədqiqat işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının RPI-nin Polimerlərin Radiasiya Kimyası və Texnologiyası Laboratoriyasında, Radiasiya Problemləri İnstitutunun Təcrübə Sənaye Zavodunda yerləşən Co⁶⁰ radioaktiv mənbəyində aparılmışdır (2017-2021). Maliyyə dəstəyi Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondu (Beynəlxalq qrant KETPL-2015-1 (25) 01.02.2017-11.01.2019 γ -şüalarla stimullaşdırılma üsulu ilə elastomer materialların alınması və onların struktur, optik və mexaniki xassələrinin tədqiqi) SOCAR Elm Fondunun gənc tədqiqatçılar üçün təşkil etdiyi həvəsləndirici mükafat vasitəsilə təmin edilmişdir.

Dissertasiyanın strukturu və həcmi. Dissertasiya giriş, 5 fəsil, nəticə, təklif, və istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işinə 30 şəkil, 35 cədvəl, istifadə olunmuş mənbələrin siyahısı, o cümlədən yerli və xarici müəlliflərin nəşrlərinə 220 istinad daxil edilmişdir(-----). İşin ümumi həcmi 160 səhifəni əhatə edir.

Girişdə dissertasiya tədqiqatının həsr olunduğu problemin əhəmiyyəti, dissertasiyanın məqsədi, aktuallığı, praktiki əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsil ədəbiyyat icmalına həsr olunub. Əsasən elmi ədəbiyyatın təhlilinə, elastomerlərdə kimyəvi əlaqələrin əmələ gəlməsinə və onların vulkanizatların xassələrinə təsirinə həsr edilmişdir. Reaksiya qabiliyyətinə malik olan kiçikmolekullu birləşmələr ilə elastomerlərin radiasiya - kimyəvi strukturlaşdırılmasına xüsusi diqqət yetirilir. Aktiv vulkanlaşan və sensibilizasiya edən üzvi birləşmələrin disk kauçukları əsasında elastomer qarışıqların və vulkanizatların xassələrinə təsiri analiz edilmişdir. Nəşr olunan əsərlər əsasən elastomer materiallar əldə etmək üçün vulkanlaşan və digər aktiv tikilmiş maleimid və triazin birləşmələrinin istifadəsinə, həmçinin istilik və ionlaşdırıcı şüalanma təsirinin istifadəsinə həsr olunduğu məlum oldu.

İkinci fəsildə istifadə olunan xammal və materialların xassələri təsvir olunur, elastomerlərin quruluşunun və xassələrinin qiymətləndirilməsi üçün müxtəlif üsullar təsvir olunur, istilik və ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə elastomer materialların istehsalı texnologiyasının ətraflı təsviri verilir. Radiasiya - kimyəvi vulkanizatların

fəza torunun parametrləri, molekul kütləsi və fiziki – mexaniki xassələrinin qiymətləndirmə üsulları nəzərdən keçirilir.

Üçüncü fəsil alınan elastomer materialın alınmasında istifadə olunan termiki və radiasiya vulkanizatlarının, materialın plasto-elastik və reoloji xassələrinin tədqiqindən həsr edilib. Burada mexaniki həllolma zamanı binar və kvazi sistemlərin BNK-nın plasto-elastik xassələrinə təsiri, temperatur və γ -şüalanmanın vulkanizatların plasto-elastik xassələrinə təsiri, Temperatur və γ -şüalanmanın vulkanizərlərin reoloji xassələrinə təsiri, elastomer qarışıqların tərkibinin və strukturların vulkanizatların fəza torunun parametrlərinə təsiri öyrənilmişdir.

Dördüncü fəsil BNK – HXPK – ZnO VƏ BNK – HXPK – DMFM – ZnO polimer sistemlərində struktur dəyişiklərin tədqiqinə həsr edilib. Bu fəsildə struktur dəyişiklikləri İnfraqırmızı (İQ) üsulu ilə BNK və HXPK-in kimyəvi qarşılıqlı əlaqəsinin öyrənilməsi və materialın struktur dəyişikliklərinin tədqiq edilməsi, Elektron Paramaqnit Rezonans (EPR) metodu ilə polimer materialında radikal tikilmə prosesinin öyrənilməsi müasir mikroskopik metodlar olan Skanedic Elektron Mikroskop (SEM) və Transmissiyaedic Elektron Mikroskop (TEM) ilə materialın daxili strukturunun və EDS metodu ilə element analizinin təhlili, material daxilində metal oksidlərin paylanması araşdırılması təhlil edilmişdir. Həmçinin bu fəsildə γ -şüalanmanın DMFM iştirakı ilə BNK-in molekul quruluşuna təsiri, HXPK-DMFM-ZnO iştirakı ilə BNK-da radiasiya proseslərin, HXPK-DMFM-ZnO-nın butadien nitril kauçuku ilə qarşılıqlı əlaqəsinin mexanizminin, Differensial Termiki Analiz (DTA) üsulu ilə termiki və radiasiya vulkanizatların kimyəvi çevrilmələrinin, Radiasiya-kimyəvi vulkanizatların həll olmasının və BNK əsasında doldurulmamış radiasiya-kimyəvi vulkanizatların şişmə qabiliyyətinin öyrənilməsi, Qaz xromatoqrafiyası metodu ilə radiasiyanın təsirindən qaz çıxımlarının analizi nəzərdən keçirilmişdir. Həmçinin Rentgen Difraksiya spektroskopiyası metodu ilə (XRD) alınmış materialların struktur analizi (amorf və kristal fazada olan tədqiqatlar) həyata keçirilmişdir.

Beşinci fəsil Çoxsaylı komponentlərin iştiraki ilə BNK-nın radiasiya kimyəvi vulkanlaşmasının texnoloji aspektləri həsr edilmişdir. Burada temperaturun və şüalanmanın BNK-nın vulkanlaşmış torunun strukturuna təsiri, radiasiya kimyəvi vulkanizatların fiziki-mexaniki xassələrinin öyrənilməsi, aqressiv mütinin elastomerlərin möhkəmlik xassələrinə təsiri, vulkanizatların mexaniki xassələrinə temperaturun təsiri, kimyəvi Aqressiv mühitlərin vulkanizatların köhnəlməsinə təsiri araşdırılmışdır.

I FƏSİL

RADİASIYA-KİMYƏVİ ÜSULLA AQRESSİV MÜHİTƏ DAVAMLI ELASTOMER MATERIALLARIN ALINMASI (ƏDƏBİYYAT İCMALI)

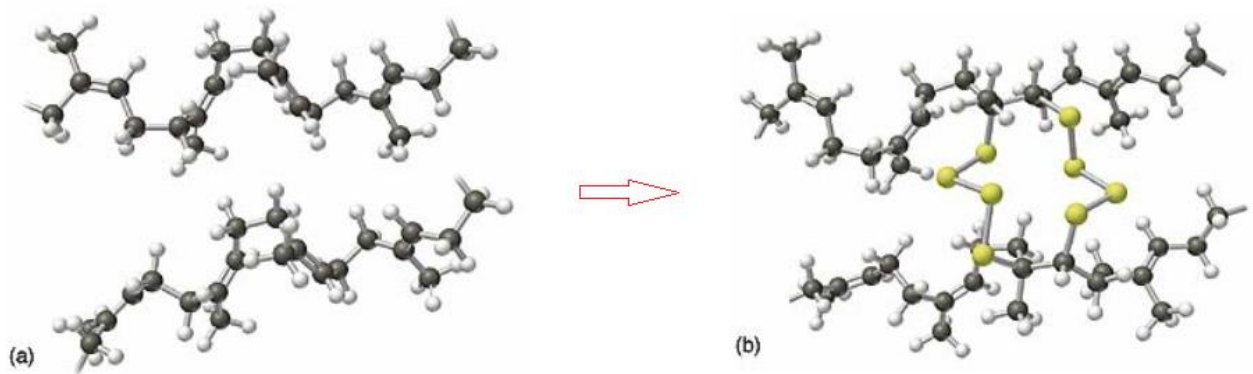
1.1. Elastomerlərin vulkanlaşma üsulları və texnoloji əsasları

Məlumdur ki, vulkanlaşdırılmamış həm təbii, həm də sintetik kauçuklar, rezin və ya elastomer materialları kimi tətbiq oluna bilməz. Polimer zəncirlərində baş verən tikilmə nəticəsində, yəni vulkanlaşma prosesindən sonra rezin məmulatın ümumi elastikliyi dəfələrlə artır; lakin vulkanlaşmadan sonra rezin məmulatın plastikliyi nəzərəcarpacaq dərəcədə azalır. Çarpaz bağlantılar tək kükürd atomu, bir qrup kükürd atomları, karbon-karbon əlaqəsi, polivalent üzvi radikal və ya metal ionu hesabına yarana bilər. [16, s.338]

Vulkanizasiya və ya vulkanlaşma prosesi nəticəsində isə, ayrı-ayrı polimer zəncirlərinin kimyəvi çarpaz əlaqə vasitəsilə üçölçülü şəbəkənin əmələ gətirməsi nəticəsində polimerlərin mexaniki və istilik xüsusiyyətləri dəfələrlə yüksəlir. Çarpaz əlaqə şəkil 1.1.-də göstərildiyi kimi iki zəncir arasında yaranan kimyəvi körpüdür [P.

M. Visakh, S. T., Arup K. Chandra, Aji. P. Mathew, Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks. Springer Science: 2013. s.].

Vulkanlaşma reaksiyaları zamanı elastomerlərdə baş verən struktur dəyişikliklərinə görə dinamiki, mexaniki, termiki təsirə, kimyəvi həlledicilərə, oksidləşdirici və aqressiv mühitlərə, ionlaşdırıcı şüalanmaya qarşı müqavimət əldə edilir. Beləliklə, vulkanlaşmanın əsas vəzifəsi yüksək dayanıqlı elastomer material yaratmaqdır ki, bu davamlılıq tikilmə nəticəsində onların molekul kütlələrinin artması, xətti quruluşdan torlu quruluşa çevrilməsiylə mütənasib olaraq artır []. Müxtəlif kauçukların kimyəvi çevrilməsi ilə əlaqəli tikilmə prosesinin mahiyyətinə dair müasir fiziki-kimyəvi konsepsiyalar təqdim olunur [].



Şəkil 1.1. Vulkanlaşmadan əvvəl (a) və sonra (b) təbii kauçukun molekulyar quruluşunun təsviri

1.1.1. Sintetik kauçukların kükürdlü vulkanlaşması

Kükürdün istifadəsi ilə vulkanlaşma - müxtəlif məqsədli elastomerlərin alınması üçün ən geniş yayılmış prosesdir. Vulkanlaşma sürətləndiricilərin iştirakı ilə həyata keçirilir []. Sürətləndiricilər olmadıqda, elastomer materialları sənayedə alınmır, çünki bu şərtlərdə vulkanlaşma prosesi çox yavaş gedir və aşağı xassələrə malik vulkanizatlar əmələ gəlir [].

Kükürdlü vulkanlaşma ilə əmələ gələn elastomer materiallar geniş yayılmışdır. Əhəmiyyətli üstünlüyü ondadır ki, səthində aşınmaya davamlı və çoxqatlı materiallara xas olan diffuziya sürəti əhəmiyyətsiz hesab olunur.

Kükürdlü vulkanlaşma zamanı, kükürd 180°C -yə qədər qızdırılaraq ilkin olaraq suda sərtləşməsi və sonra rombik kükürdün təmizlənməsi üçün 80°C -də toluol ilə emalı ilə əldə edilir. Rombik kükürdün polimer kükürdlə əvəzlənməsi elastomerin fiziki və mexaniki xassələrinə təsir göstərmir. Əsərin müəllifləri [1] elastomerlərin kükürdlə vulkanlaşması zamanı onu dispersedici agent ilə əvvəlcədən emal etməyi tövsiyə edirlər. Bu dəyişiklik kükürdün paylanmasını yaxşılaşdırır və səthdə məhv olmasının qarşısını alır.

Kükürd atomlarının valent rabitələrinin elektron vəziyyətinin vulkanlaşma prosesini sürətləndirməsini, elastomer qarışıqların xassələrinin yaxşılaşdırılmasını və eyni zamanda p-elektron buludu ilə asanlıqla qarşılıqlı əlaqəyə girən, qarışığı olan kükürd molekullarının (S_x) təbii kauçukda (NR) istifadəsinin məqsədəuyğunluğunu izah etdiyinə inanılır [2].

Kiçik dispers kükürddəki qarışıqların (Cu, As) vulkanizatların keyfiyyətinə təsiri öyrənilmişdir bu tədqiqatda öyrənilmişdir.

Kiçikdispers kükürdün tərkibində ki, Cu (0,63%) və As (6,54%) praktik olaraq elastomerin xassələrinə təsir etmədiyi aşkar edilmişdir, bu da bu kükürdün qarışıqlardan təmizlənmədən də istifadəsinin mümkünlüyünü göstərir.

Sürətləndiricilərin iştirakı ilə kükürd vulkanlaşmasının mexanizmi monoqrafiyalarda nəzərdən keçirilmişdir [3]. Müxtəlif sürətləndiricilərin hərəkəti universal bir tənliklə ifadə edilə bilməz. Bununla bərabər, kükürd vulkanlaşması reaksiyasının gedişində sürətləndirici təsirinin ümumi kimyəvi əsasını sərbəst radikallarının meydana gəlməsində aktiv aralıq parçalanan sulfatlayıcı birləşmələrin iştirakı təşkil edir, bu da kükürd parçalarının elastomer və digər aktiv, o cümlədən metalüzvi komplekslər ilə əlaqəlidir. Yaranan aralıq birləşmələrin elastomer ilə qarşılıqlı əlaqə nəticəsində, intensiv tikilmə və elastomerlərin fəza torunun əmələ

gəlməsi müşahidə olunur, bu da molekullararası cərgəli əlaqələrin təbiəti ilə fərqlənir ki, yaranan materialın xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir [].

Sulfenamid və tiuram sürətləndiricilərindən istifadə edərək, kükürd vulkanlaşma prosesini xarakterizə edən tənlik nümunələri tədqiqatlarda [1.c, 3.e, 4.e,...] göstərilib.

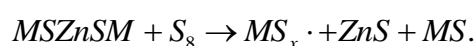
Üzvi əsaslar kükürdlü vulkanlaşma prosesinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Kükürdün aminlərlə qarşılıqlı təsirin sürəti və xarakteri onların əsaslığı ilə müəyyən edilir [6, s. 165]. Yüksək əsaslığa malik aminlər rezinin içərisində olan polisulfid cərgəli əlaqələrin parçalanmasını aktivləşdirir. Kükürdün kauçukla birləşməsinin ən böyük sürətlənməsi benzilamin ($pK_V = 4.63$) və difenil quadinin DPG ($pK_V = 3.9$), ən az isə - metilanilin ($pK_V = 8.9$) iştirakı ilə əldə edilir, yəni əsaslığın artması ilə amin birləşməsinin sürətləndirici təsiri azalır. Beləliklə, vulkanlaşma sistemlərinə daxil olan amin sürətləndiriciləri vulkanlaşmanın kinetikasına və əmələ gələn fəza torunun quruluşuna əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir.

Vulkanlaşma aktivatorlarının rolu məlumdur - vulkanizasiya sistemlərinin əvəzedilməz komponentləri olan metal oksidləri, yağ turşuları və digərləri bu prosesin aktivləşməsində böyük rol oynayırlar. [2, s. 468].

Metal oksidlərin sürətləndiricilərlə və kükürdlə birlikdə istifadəsi, induksiya müddətini qoruyaraq əsas dövrdə makromolekulların strukturlaşdırma sürətini artırmağa imkan verir, bu zaman rezin qarışığı özlü axıcılıq xassələrini qoruyub saxlayır; bu, kütləvi və çox qatlı materialların formalaşması və vulkanlaşması zamanı xüsusilə vacibdir. Aktivatorlar elastomərə kükürd əlavə edilməsinin səmərəliliyini artırmağa imkan verir; əmələ gələn cərgəli əlaqələrin qatılığına və təbiətinə təsir göstərir və onları aşağı sulfidliyə doğru yönəldir, sürətləndiricilərlə reaksiyalarda iştirak edir, həm sürətləndiricilər, həm də bəzi hallarda stabilizator kimi rol oynayan metal tərkibli birləşmələr (məsələn, karbamat, merkaptid) əmələ gətirir. Son tədqiqatlarda [12] metal oksidlərin, sink stearatların səthi-aktiv xassələrini, həmçinin aktiv səthin sürətləndiricilərlə qarşılıqlı təsirini və dispers fazın iştirakı ilə

vulkanizasiya düyünlərinin əmələ gəlməsini nəzərdən keçirilir; vulkanlaşma prosesi heterogen hesab olunur. Vulkanlaşma zamanı aktivatorların fiziki-kimyəvi təsirinin mürəkkəb aspektləri monoqrafiyalarda təsvir edilmişdir [1-6], lakin burada ətraflı müzakirə olunmur.

Yalnız qeyd etmək olar ki, vulkanlaşma prosesi zamanı əmələ gələn sink merkaptidləri $MSZnSM$, polimerdə sürətləndiricilərin polisulfid asqılarını əmələ gətirən və sonradan cərgəli əlaqələrə çevrilən MS_x parçalarının yaranma mənbəyi kimi baxılır.



burada - MNS; KaH - kauçuktur.

Metal oksidin səthindəki sürətləndiricinin dissosiativ adsorbsiya və ya kimyəvi sorbsiyası zamanı metal oksidlərinin sürətləndiricinin parçalanma sürətinə təsirinin əhəmiyyəti tədqiqatda geniş qeyd olunur [6, s. 169]. İon kristal qəfəsə malik olan oksidlər (maqnezium, kalsium, barium oksidləri) tiuram, altaks və ditiodimorfolinin dissosiasiya sürətinə təsir etmir. Metalın oksidləşmə potensialı nə qədər az olarsa, ion radiusunun dəyəri oksidlərin aktivləşmə qabiliyyətinə o qədər az dərəcədə təsir göstərir [36].

Metal oksid üzərində sürətləndiricinin dissosiativ adsorbsiyası zamanı aralıq birləşmənin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır, bu da onun daha sonradan rezinlə və ya merkaptidlər, karbamatlar və s. birləşmələri ilə reaksiyaya daxil olur.

Sürətləndiricilərin kükürd və metal oksidləri ilə reaksiyaları nəticəsində makromolekulla ilə reaksiyaya girən sulfid kompleksləri əmələ gəlir; daha çox molekullar arasındakı tikilməyə çevrilən asqılar – yəni cərgəli əlaqələr əmələ gəlir. Asqıların cərgəli əlaqəyə çevrilməsi zamanı sürətləndiricinin hissələri ayrılır, bunlarda kükürd, aktivator və rezinlə reaksiyaya daxil olub yenidən polisulfid asqıları əmələ gətirir və bu da sonradan tikilməyə çevrilir. Bu proses sərbəst kükürdün tam istehlak edilməyinə qədər davam edir. Sulfidləşmiş komplekslərin çoxsaylı bərpası nəticəsində, molekullararası rabitələrin əmələ gəlməsi üçün daxil edilən kükürdün

nisbəti artır və kauçukun makrostrukturundakı dəyişikliklərinə istifadə olunan kükürdün istehlakı, tsiklik sulfidlərin əmələ gəlməsi və s. azalır.

Bu sahədəki müasir konsepsiyaların təhlili və ümumiləşdirilməsi əsasında kükürd vulkanlaşması zamanı baş verən proseslərin yeni kolloid - kimyəvi konsepsiyaları irəli sürülür. Güman edilir ki, "həqiqi vulkanlaşma agentləri" aktivatorların (metal oksidləri) səthində adsorbsiya olunmuş və kükürdün sürətləndiricilərlə qarşılıqlı əlaqəsi nəticəsində yaranan məhsullardır. Bu məhsullar zəncirlərin daha bərabər paylanmasına, gərginliyin asan yayılmasına və mümkün olan cərgəli əlaqələrin yenidən qurulmasına kömək olan fəza torunun əmələ gəlməsinə səbəb olurlar [34].

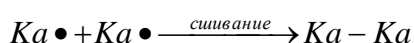
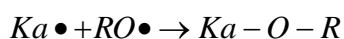
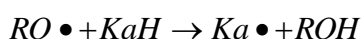
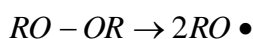
1.1.2. Sintetik kauçukların peroksidli və polihalogenli vulkanlaşması

Kükürdsüz vulkanlaşma sistemləri, termiki - oksidləşmə yaşlanmasına, istiliyə və digər təsirlərə davamlı olan kauçukların istehsalı üçün sənayedə geniş tətbiq olunur. Ən geniş yayılmış, üzvi peroksidlər, sintetik qətranlar - alkilfenol-formaldehid oliqomerləri, polihalogenik, həmçinin iki və çox funksiyalı üzvi birləşmələr və digər aktiv qatqılar əsasında yaranan vulkanlaşma sistemləridir. Bu sistemlər makromolekullarla qarşılıqlı əlaqə nəticəsində rezinlərin karbon-karbon cərgəli rabitə əsaslı fəza strukturunun yaranmasına səbəb olur. Üzvi peroksidlər, sintetik qətranlar, polihalogen birləşmələri, maleimidlər və digər reaktiv maddələrlə vulkanlaşma proseslərinin kimyası kitablarda ətraflı şəkildə müzakirə edilmişdir [12, s. 101-270; 5, s. 246; 6, s. 103] və bu səbəbdən burada təqdim edilmir.

Müxtəlif kükürdsüz vulkanlaşma sistemləri ilə, yalnız kauçukların vulkanlaşdırmasının əsas prinsiplərini nəzərdən keçirək.

Maraqlıdır ki, ABŞ-da peroksidlər rezinlərin 1%-dən azının istehsalında istifadə olunur, lakin artma sürətinə görə peroksidlərin istifadəsi kükürdlü vulkanlaşma sistemlərindən 3 dəfə çoxdur. Peroksidlər kükürd sistemlərindən iki və daha çox dəfə bahadır, lakin rezinlərin sıxılması zamanı deformasiya qalığının

azalmasını, istilik yaşlanmasına qarşı müqavimətinin artımını təmin edir və məhdud polimerlərin vulkanlaşması üçün əlverişlidir [20]. Yağlar da daxil olmaqla, əksər qatqıların peroksidli vulkanlaşma reaksiyalarına təsiri, peroksid radikallarının qeyri-aktivləşməsindən və polimerlə qarşılıqlı əlaqə sahəsindən kənarlaşdırılmasından ibarətdir. Deməli, xinolin tipli aşqarlar peroksid vulkanlaşmasına ən az təsir göstərir, aminlər - bir qədər çox, amma fenollar peroksid vulkanlaşması üçün tövsiyə edilmir. Trialkilsianurat kimi çoxfunksiyalı monomerlərin az miqdarda əlavə edilməsi peroksid vulkanizatların xassələrini yaxşılaşdırır. Peroksidlər müxtəlif quruluşlu kauçuklarda istifadəsini tapır, həmçinin siloksan kauçukların yüksək temperaturlu və birləşmiş elastomer sistemlərinin vulkanlaşması üçün istifadə olunur. Üzvi peroksidlərlə elastomerlərin strukturlaşdırılması zəncirvari proses kimi təsvir olunur. Bu proses inisiator mərhələsindən, yəni radikalların əmələ gəlməsi ilə peroksidlərin parçalanması, kauçukun (NaH) iştirakı ilə zəncirin uzanması, ötürülməsi və zəncirin qırılmasından ibarətdir; proses əsas karbon-karbon cərgəli rabitələr olan üçölçülü fəza quruluşunun meydana gəlməsi ilə bitir. Ümumən, kauçukların peroksid vulkanlaşması zamanı aşağıdakı reaksiyalar gedə bilər:



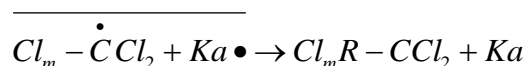
Rezinlərin vulkanlaşma strukturu, həm karbon-karbon, həm də kükürd molekullararası kimyəvi rabitələr vasitəsilə əmələ gəldiyində və bu zaman peroksid – kükürd sistemlərindən istifadə edilərkən peroksidlərin təsirinin effektivliyi artır. Daha az uçucu, zəhərli məhsullar buraxmayan və kauçuklara xoşagəlməz qoxu verməyən yeni peroksidlərin sintez sahəsində tədqiqatı aparılır.

Polihalogenalkanların, halogenləşdirilmiş alkilaromatik birləşmələrin (heksaxloreten, heksaxlor-p-ksilol və s.) vulkanlaşmaya təsiri ədəbiyyatda təsvir edilmişdir. Onların təsir mexanizmləri ədəbiyyatlarda [2-6] ətraflı şəkildə təsvir edilmişdir.

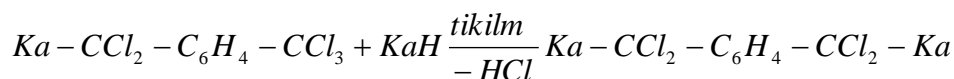
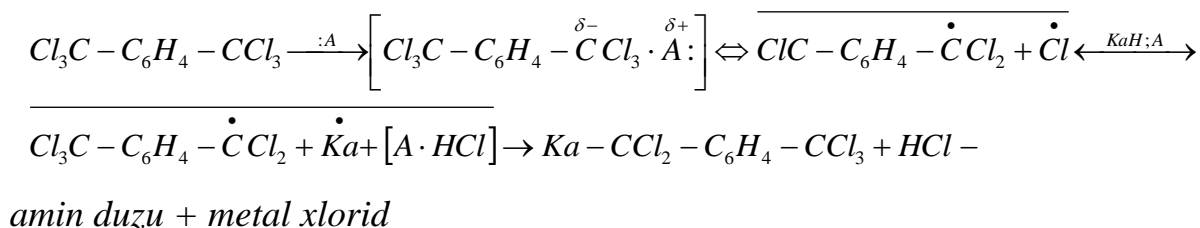
Polihalogen birləşmələrindən alınan rezinlər peroksid vulkanizatları kimi güclü karbon-karbon rabitələrinə malikdirlər, yəni istilik qocalmasına qarşı yüksək müqavimət və vulkanlaşmanın geri dönməməsi ilə xarakterizə olunur. Elastomerlərin strukturlaşdırılma prosesi ardıcıl reaksiyaların nəticəsidir və induksiya dövrünə malikdir. Bu proses asqıların əmələ gəlməsi və yığılması ilə izah olunur ki, bu da sonradan tikilmənin cərgəli rabitələrinə keçir. Bu proseslər heterogen vulkanizasiya strukturlarının meydana gəlməsi baxımından nəzərdən keçirilir. Kükürdlə birlikdə istifadə edilən polihalogen birləşmələri, güclü karbon-karbon və zəif polisulfid rabitələrindən ibarət olan vulkanlaşma strukturlarını əldə etməyə də imkan verir; bu cür kombinə edilmiş vulkanizasiya sistemlərinin istifadəsi, prosesin dönmə təhlükəsi olmadan yüksək temperaturda (160-180°C) aparılmasına icazə verir.

Nəzərdə tutulan proseslərin aktivləşdiriciləri - aminlər, etanolaminlər, qələvi torpaq metallarının oksidləri, difenil quanidin (DFQ), tiokarbamid və s. əsas xarakterli birləşmələrdir.

Elastomerlərin xlorüzvi birləşmələrlə tikilmə səmərəliliyi peroksidlərin istifadəsindən daha aşağıdır. Xlortərkibli radikalın peroksidlə müqayisədə aşağı aktivliyi, göründüyü kimi bölünməyən cüt xlor atomları və cütləşməmiş bir elektronun birləşməsi ilə izah olunur; bu baxımdan, elastomer matrisində xlortərkibli radikalın çevrilməsinin effektiv bir yolu mümkündür [6, s. 110].



Xlortərkibli birləşmələrin istifadəsi ilə əldə edilən rezinlərin strukturlarının təhlili göstərir ki, xlortərkibli birləşmələr cərgəli rabitələrə daxildir, həmçinin metal oksidləri və digər maddələrlə adsorbsiya qarşılıqlı əlaqəyə daxil olan asqılar almaq üçün, polimer zəncirlərinə molekul daxilində birləşir [6]. Bütün bunlar yüksək mexaniki xassəli rezin strukturlarını yaradır. Ümumiyyətlə, xlorüzvi birləşmələrdən istifadə edərək vulkanlaşma reaksiyasını, məsələn, aşağıdakı tənliklərlə təqdim etmək olar [A - aktivator; KaN - rezin]:



1.1.3. İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə polimerlərdə gedən tikilmə prosesi

Bu metod gündən-günə daha geniş yayılır. Bu baxımdan qeyd etmək lazımdır ki, elektron sürətləndiricilərin istifadəsinin əsas üstünlükləri bunlardır: avadanlıqların yüksək məhsuldarlığını təmin edən optimal udulmuş dozalara (saniyə, dəqiqə mənasında) nail olmaq üçün rezin texnoloji məmulatlarının qısa müddət ərzində fasiləsiz vulkanlaşmasını həyata keçirmək bacarığı; dozanın yüksək gücü zamanı oksidləşmə prosesləri daha az müşahidə olunduğundan, bir çox vəziyyətdə şüalanmış obyektin atmosfer oksigenindən təcrid olunmasının ehtiyacının aradan qaldırılması; enerji əmsalının Co^{60} mənbəyindən daha yüksək istifadəsi; bütün materialın xassələrini dəyişdirmədən rezin səth qatını dəyişdirmək imkanı və s.

Bununla birlikdə, bu vulkanlaşma üsulunun əsas çatışmazlığı şüalanmış obyektlərin qalınlığının məhdudlaşdırılmasıdır; kütləli məhsulların sürətləndiricidə vulkanlaşması qeyri-mümkündür və şüa toplusu ilə bərabər vulkanlaşmanın əldə olunduğu məmulatın məhdud qalınlığı elektronların enerjisindən asılıdır və 30 mm-dən çox deyil [26]. Şüalanmış materialın eni (2 m-ə qədər) şüa toplusu ilə tənzimlənir.

Qamma şüalanma mənbələrinin, sürətlənmiş elektronlarla vulkanlaşması mümkün olmayan kütləvi rezin məmulatların radiasiya vulkanlaşması üçün istifadə edilməsi məqsədəuyğundur. Qamma şüalanmanın dəyəri, sürətlənmiş elektronlarla şüalanmanın qiymətini aşdığından və məmulatların tələb olunan xassələrini digər

üsullarla təmin edilə bilmədiyi təqdirdə, bu tip şüalanma iqtisadi cəhətdən özünü doğruldur.

Radiasiya vulkanlaşmasına dair məlumatların təhlili göstərir ki, bu üsul RTM-in vulkanlaşmasının intensivləşdirilməsinə, əl əməliyyatlarının azaldılması məqsədi ilə əmək məhsuldarlığının artırılmasına, termal vulkanlaşmadan sonra məmulatların qabaqcıl vulkanlaşmasın aparılmasına və yeni xassələrə malik rezinlərin yaradılmasına imkan verir. Rezin texniki məmulatlarının iki mərhələli termoradiasiya vulkanlaşması metodu sərfəli ola bilər [35].

Enerji böhranı dövründə ABŞ şəraitində radiasiya vulkanlaşmanın iqtisadi baxımdan daha da sərfəli olduğu qeyd edildi, çünki adi istilik vulkanlaşmasından fərqli olaraq xeyli az enerji istehlakı tələb olunur. Radiasiya vulkanlaşmanın əsas üstünlükləri bunlardır: səmərəlilik, enerji xərclərini azaltmaq, istehsal tullantılarını azaltmaq, məhsuldarlığı artırmaq və istehsal sahələrini azaltmaq [27].

1.2. Elastomer kompozitin tərkibinin tikilmə prosesinə və alınmış materialın xassələrinə təsiri

Artıq qeyd edildiyi kimi, rezin birləşmələri kauçuk kombinasiyaları əsasında, heterogen sistemləri kimi təqdim edilir, bu sistemlərin təbiəti həm qarışdırılacaq elastomer növlərindən, həm də istehsal texnologiyasından asılıdır. Əldə olunan rezinlərin xassələri ayrı-ayrı fazaların vulkanlaşma dərəcəsi və sürəti, onların birgə vulkanlaşma dərəcəsi, fazların hissəciklərinin ölçüsü və fazalararası keçid qatının olması ilə müəyyən edilir. Elastomer qarışıqlarında iki fazalı struktura rezin birləşmələrin texnoloji xassələrinin yaxşılaşmasına və fiziki – mexaniki xassələrinin artmasına gətirib çıxardır. Fazaarası qatın əmələ gəlməsi qarışdırma zamanı mikrofazların ölçüsünün daha sürətli azalmasına və vulkanlaşma zamanı kauçukların təmas zonasında kimyəvi əlaqələrin sayının artmasına kömək edir, yəni rezinlərin fiziki – mexaniki göstəricələrinin yaxşılaşdırılması baş verir [23].

Qarışdırılan polimerlərin əksəriyyəti məhdud qarşılıqlı həll olma qabiliyyətinə malikdir. Qarışdırılan polimerlərin nisbəti dəyişdikdə sistem layların ayrılma nöqtəsindən keçirək iki fazalı olur. Polimer qarışıqlarında faza keçidi, sistemin strukturuna əhəmiyyətli təsiri ikinci polimerin tərkibi əhəmiyyətsiz olanda müşahidə olunur. Qatqılarının kiçik əlavəsi metal ərintilərinin xassələrinə anomal təsirinin oxşarlığı qeyd olunur [23]. Faza keçidi polimer sisteminin mexaniki xassələrinin kəskin dəyişikliyi ilə müşahidə olunur - bu cür sistemlərdə müşahidə olunan mökəmliyin artması üçün şərait yaradılır.

Rezin sənayesinin təcrübə işi göstərir ki, rezin məmulatlarında müxtəlif strukturlu kauçukların kombinasiyaları geniş istifadə olunur. İki uyğun olmayan elastomerin birgə vulkanlaşması zamanı rezin qarışıqlarının keyfiyyəti başlanğıc elastomerlərdə ki, sürətləndiricilərin həll olma qabiliyyətindən asılıdır. Elastomerlərdə sürətləndiricilərin ilkin ekvimolekulyar miqdarda vulkanlaşma temperaturunun təsiri altında, sürətləndiricilərin az həll edən bir elastomerdən daha çox həll olunana keçidi tez sürətdə başlayır. Bu vəziyyətdə sürətləndirici tərəfindən tükənmiş elastomer tamamilə vulkanlaşmır. Vulkanlaşma temperaturu altında sürətləndiricilərin tərkibi doyma həddinə uyğun miqdarda olduqda, onların elastomerlər arasında hərəkəti müşahidə olunmur və hər iki elastomer bərabər şəkildə vulkanlaşır. Müxtəlif elastomerlərdə bərabər həll olunan sürətləndiricilərin evtektik qarışıqlarını seçmək vacibdir [24].

Birləşmiş elastomer sistemlərində sürətləndiricilərin birgə vulkanlaşmasının tətbiqi perspektivlidir. Eyni sürətdə az və yüksək doymamış elastomerlərin birgə vulkanlaşmasını təmin edən maddələr, kauçukların ayrı-ayrılıqda yaxşılaşdırılmış xassələri ilə birləşməsi, həm yağ, həm də ozona qarşı yüksək davamiyyətinə malik olan kauçukların istehsalına imkan verir. Uzun zəncirli ditiokarbamatlar və tiuram disülfidlər əsasında birgə vulkanlaşmış sürətləndiricilərindən istifadə olunur. İstiliyə, ozon və yağa yüksək davamlılığı, həmçinin şaxtaya mükəmməl davamlılığı olan rezin texniki məmulatlar üçün SKEP və SKN birləşmiş sistemlərində birgə vulkanlaşmış sürətləndiricilərin istifadəsi səmərəli olur [20].

Bütün qarışıqın istiliklə emalı zamanı, dispers fazanı yaradan polimerin müxtəlif növlü kauçuklarının qarışığında selektiv tikilməsi imkanını araşdırılmışdır. Bu zaman xətti polimer matrisində tikilmiş fəza hissəciklərin dispersiyası yaranır. Bu cür sistemlər, mikrogellərin yaranması zamanı təkrar emal olunur. Kauçukun selektiv tikilməsi, qarışıqdakı kauçuklardan birinə xüsusi təsir göstərən, vulkanlaşma agentləri daxil edərək əldə edilir. Ümumi vulkanlaşma agentin sonrakı əlavəsi hər iki kauçukun birgə vulkanlaşmasını təmin edir. Deformasiya zamanı polyarlığı, istiqamətləndirmə və kristallaşma qabiliyyəti ilə fərqlənən kauçuk qarışıqları öyrənilmiş: SKİ-3 + SKN-26; SKİ-3 + Nairit-A; SKN-26 + Nairit-A. SKN-26-nın SKİ-3 mühitində selektiv tikilməsi 120°C-də vulkanlaşma yolu ilə növbəti sistemlərdə həyata keçirilir: W-heksaxlor-n-ksilol (HXPX) + DFQ + maqnezium oksid. SKİ-3 mühitində nairit A-nın və SKN-26-nın sink oksidi ilə selektiv tikilməsi 140 və 120°C-də müvafiq olaraq baş verir. Bu texnologiya növbəti şəkildə həyata keçirilir. İlk öncə vərdəndə selektiv vulkanlaşdırılmış kauçuka müvafiq vulkanlaşma qrupu daxil edilir, daha sonra onu əsas kauçukla dispers mühitində qarışdırırlar və bütün bunlar elektrik presində qızdırılır. Nəhayət, termiki emaldan sonra vərdəndə ümumi vulkanizasiya sistemi (sulfenamid C, kaptaks, kükürd, metal oksidləri) əlavə olunur; presdə 140°C-də qızdırıldıqdan sonra yüksək texniki xassələri olan rezin alınır [25].

Selektiv vulkanlaşmadan sonra vulkanlaşmış komponentin, vulkanlaşmamış kauçukun mühitində ayrı-ayrı paylanması zamanı, polimerin polimerdə dispersiya strukturu təyin olunur; maraqlıdır ki, bu polimerlərin sistemini ümumi həllediciyə yerləşdirildikdə, nümunə bütövlükdə həll olunur və selektiv vulkanlaşmış polimer gel və ya dispers fazanın ayrı-ayrı şişmiş hissəcikləri kimi təqdim olunur. Selektiv vulkanlaşmadan sonra kauçukların bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqəsi halında, ümumi fəza toru yaranır və nümunə ümumi həlledicidə yalnız məhdud dərəcədə şişir. Ümumi fasiləsiz fəza quruluşu, SKİ-3-dəki SKN-26-nın 20% -dən (kütlə) və nairit A-nın miqdarı 10%-dən (kütlə) çox olduqda yaranır. Müxtəlif elastomerlərdən alınan bu cür birgə vulkanlaşmış sistemləri daha yüksək elastiklik moduluna malikdirlər. Selektiv

vulkanlaşma zamanı yaranan "tor torda" quruluşu elastomer komponentlərinin iki qarşılıqlı nüfuzedicisi fasiləsiz faza kimi təqdim olunur. Polixlorprenin SKN-26-də (95:5) selektiv vulkanlaşması zamanı dartılma möhkəmliyi (5-dən 8 MPa-dək), eyni zamanda çoxsaylı sıxılmaya davamlılığı (27-dən 313 min dövr arasında) və s. artır. Selektiv vulkanlaşma elastomerin, selektiv vulkanlaşmış agentinin, ümumi vulkanlaşma sisteminin və vulkanlaşma rejimlərinin nisbətlerini diqqətlə seçilməsini tələb edir [25].

1.2.1. Elastomerlərin kiçikmolekullu birləşmələrin iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi tikilməsi

Elastomerlərin radiasiya - kimyəvi vulkanlaşdırılması ilk dəfə 60 ildən çox əvvəl həyata keçirilmişdir [1], inqredientlərin rolu sistemin möhkəmliyini və codluğunu təmin edən və onun kimyəvi strukturunu elastomer – doldurucu dolduran kompozit materialıdır [2,3]. Belə material, kiçikmolekullu birləşmələrini daxil etməklə və sonrakı vulkanlaşdırma ilə əldə edilir.

İonlaşdırıcı şüanın vulkanizatların fəza toruna təsiri barədə öyrənməyə keçməmişdən qabaq, bu məsələnin tarixi tərəfinə toxunmaq lazımdır. Elastomer komponentlərinin ionlaşdırıcı şüalanmanın və aqressiv mühitin təsirinə qarşı davamiyyətsizliyi 50 ildən çoxdur ki məlumdur [4], elastomer tərkibinin vakumda 200 kQr udulmuş dozasına qədər şüalanması zamanı hidrogen, dioksidlər, karbon oksidləri və metan ayrıldığı məlum olmuşdur [5].

Elastomer qarışıqların radiolizinin öyrənilməsinin növbəti mərhələsi radiasiya materialşünaslığı sahəsində sistemli tədqiqat aparmağı tələb edən nüvə enerjisi və reaktor mühəndisliyinin inkişafı ilə əlaqəlidir, yəni materiallarda yüksək enerjili şüalanmanın təsiri altında baş verən prosesləri, həmçinin şüalanma zamanı materialların xassələrindəki dəyişiklikləri öyrənməkdir.

Elastomerlərin radiolizinin öyrənilməsinə yardımçı olan K.Makuuchi, K.M.Yakachka, Ş.M. Məmmədov və s. işlərini qeyd etmək olar (-----) [6,7,8],

digər müəlliflərin nəşrləri isə (-----) aqresivliyə davamlı elastomer materialların (AEM) əldə edilməsi məsələlərini araşdırmağa kömək oldu. Buna görə AEM istehsalın optimal rejim prosesini inkişaf etdirmək üçün udulmuş şüa dozalarının belə bir sahəsini tapmaq lazım idi ki, destruksiya nəticəsində elastomerlərin fizik – mexaniki xassələrində azalmanın mövcud olacağı və materialın xassələrinin pisləşdirməyəcəyi müşahidə olunsun.

İonlaşdırıcı şüaların təsiri altında elastomerlərin və onun komponentlərinin fəza və kimyəvi strukturunu öyrənmək məqsədi ilə NIIMEM-də, Karpov adına NIFKHI-də (Rusiya), NIRON-ZION-da (Yaponiya), Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının RPI-də tədqiqatlar aparmışlar və nəticələr Ş.M.Məmmədovun [9,10] monoqrafiyasında əks olunmuşdur.

Radioliz əsnasında polimerdə fəza torunun meydana gəlməsi üçün iki makromolekul arasında iki cərgəli körpünün meydana gəlməsi zəruridir. Elastomerlərdə bu cür tikilmə, radioliz zamanı əmələ gələn aktiv mərkəzlər ilə nisbətən az effektiv proseslər nəticəsində baş verir. Tikilməyə səbəb olan reaksiyanın ən sadə nümunəsi iki makroradikalın rekombinasiyasıdır [11]. Fəza torunun meydana gəlməsi üçün belə bir reaksiya eyni makromolekulda ən azı iki dəfə baş verməlidir. Polimerlərin radiasiya tikilməsinin radiasiya - kimyəvi çıxımının (RKÇ) nisbətən aşağı olmasının səbəbidə budur [12].

İşində BNK-nın radiolizi zamanı destruksiya və tikilmə reaksiyaları eyni vaxtda baş verdiyi təyin olunmuşdur və radiasiya emalının son nəticəsi onların nisbətləri ilə təyin ediləcəyi müəyyən edilmişdir, buradan tikilmə prosesinin effektivliyinin artırılmasının mənası aydın olur.

Elastomerlərin radiasiya strukturlaşdırmasının effektivliyinin kəskin artırmağın yollarından biri, vulkanlaşma qabiliyyəti olan və bir neçə funksional qrupuna malik olan kiçikmolekullu birləşmələrin (KB) və polifunksional monomerləri (PFM) daxil etməkdir [13]. Çünki daxil olan qatqıların miqdarı bir neçə faiz təşkil edir. Qatqıların vulkanlaşması zamanı bu radikallar ilə inisiator aktı, fəza torunun artıq bir düyünün

əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır, monomerdə başqa bir funksional qrupun olması isə ikinci zəruri düyününü meydana gəlməsini təmin edir [14].

Beləliklə, qatqının iştirakı ilə radiasiya strukturlaşdırma elastomer + kiçikmolekullu əlavə sistemində, sistemin faz vəziyyətidir, yəni ki komponentlərin qarşılıqlı uyğunluğu və aqreqat vəziyyətidir [15]. Kalorimetrik üsulu [16] bu problemlərin həlli üçün ən əlverişli olduğu müəyyən olundu.

Kalorimetrik üsul, istilik çıxımının kinetikasını ölçərək, bu sistemlərdə tikilmə prosesinin dinamikasını birbaşa müşahidə etməyə imkan verir. Təsir sonrası tikilmə kinetikasını öyrənmək metodoloji cəhətdən daha asandır, yəni qarışıqın radiolizi kifayət qədər aşağı temperaturda həyata keçirildikdə [17], yalnız aktiv mərkəzlərin yığılması meydana gəlir (məsələn, 196 K-də). Bundan əlavə, şüalanmış qarışıq müəyyən bir temperatur aralığında qızdırıldıqda, istilik çıxımı ilə müşahidə olunan effektiv tikilmə baş verir.

Göstərilib ki, kalorimetrik ölçmə üsulu ilə vulkanizatlarda fəza torunun əmələ gəlməsinə sərf olunan qatqı miqdarını müəyyən etmək mümkündür [18,19]. Bu sistemlər qel fraksiyası haqqında məlumatlar ilə birgə, onun tərkibinin qiymətləndirilməsinə imkan verir.

KB-nin iştirakı ilə elastomerlərin radiasiya-kimyəvi vulkanlaşması, elm və istehsalın müxtəlif sahələrində ionlaşdırıcı şüa enerjisiindən istifadə imkanlarının genişlənməsi ilə izah olunur. Bu, məsələn, təbii və sintetik mənşəli strukturlaşdırılmış elastomer materialların yenidən işlənməsində radiasiya proseslərini idarə etmək zəruriliyi ilə əlaqəlidir.

Çoxsaylı monoqrafiyalar, icmal və məqalələr toplusu [20] elastomerlərin radiasiya kimyəvi tikilməsi məsələlərinə həsr edilmişdir. İonlaşdırıcı şüalanmanın elastomerlərə təsir mexanizminin öyrənilməsi, elastomer qarışıqların radioliz mexanizmini aydınlaşdırma bilər. Tərkibinə daxil olan mürəkkəb KB-i bir-biri ilə kimyəvi rabitələrlə bağlıdır.

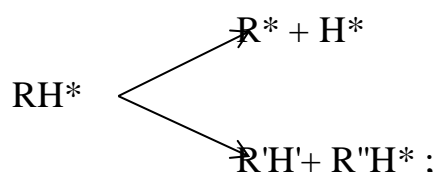
A.S. Kuzminskiy və onun həmkarları tərəfindən elastomerlərin radiasiya kimyası problemlərinə çox diqqət yetiriblər [21]. Yüksək enerjili şüalanmanın

elastomerlərə təsirini öyrənərkən göstərildi ki, kimyəvi rabitəni qırmaq üçün enerjinin lokalizasiyası polimer molekulundakı kimyəvi əvəzedicilərin təbiətindən, polimerlər və digər molekullar arasında komplekslərin əmələ gəlməsindən və elastomerlərin fiziki strukturundan asılıdır [22].

Müxtəlif markalı elastomerlərin aromatik birləşmələrlə şüalanması zamanı stabilizasiyanın öyrənilməsinə həsr olunmuş əsərlərdə polimer molekulundakı lokalizasiyalı enerjinin aromatik qrupa yenidən paylanması ehtimalının artması və beləliklə karbohidratların radiasiyadan qorunması sübut edilmişdir. BNK, SKEP, BK və SKD radiolizini öyrənərkən [23], doymamış elastomerlərdə ümumi radiasiya - kimyəvi çıxım (molekullar / 100 eV) doymuşlardan daha yüksək olduğu göstərilmişdir.

Elastomer ikili qarışıqların (BNK-KB) radiolizi zamanı, [24] işində təklif edilmiş ilkin proseslər baş verir.

1. Həyəcanlanma $RH \rightarrow RH^*$.
2. İlkin ionlaşma $RH \rightarrow RH^+ + e^-$;
3. Radikalların əmələ gəlməsi ilə həyəcanlı molekulların parçalanması



4. Yüklərin ikincil elektronlar tərəfindən yüksəkhəyəcanlı bir vəziyyətə əmələ gəlməsi ilə neytrallaşdırılması $RH^+ + I^- \rightarrow RH^{**}$.

Müxtəlif şüalanma şəraitində KB və YMB iştirakı ilə elastomerlərin radiasiya-kimyəvi strukturlaşdırmanın öyrənilməsinə dair çoxsaylı işlərin icmal [25] verilib. Hava mühitində üzvi əlavələrin qatılığının artması ilə radioliz məhsullarının çıxımı vakuma nisbətən 2 dəfə artdığı göstərilir.

Qatılılığın bu asılılıq növü, tərkibində həll olunmuş bir maddənin radiasiya-kimyəvi çevrilməsinin zəncirvari prosesləri zamanı ionlaşmış və həyəcanlı KB molekullarından əmələ gələn radikalların reaksiyaların iştirak ilə izah olunur.

Şüalanmış elastomerin strukturu və faz vəziyyətləri radiasiya təsiri altında çevrilmə mexanizminə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərə bilər. Məsələn, elastomerlərin makromolekulunun zəncirvari parçalanma prosesi doymamış dien kauçuklarının şüalanması zamanı müşahidə olunur [26]. Burada, enerjinin zəncir boyunca makromolekuldakı karbon-karbon rabitələrinə (C-C) ötürülməsi mühüm rol oynayır. Şüalanmış nümunədəki kiçikmolekullu komponentlərin miqdarının artımı nəticəsində bu proses nəzərə cəpacaq dərəcədə azalır []. Elastomerlərin tərkibindəki həll olunmuş kiçikmolekullu komponentlərin çevrilməsi əsasən radikallarla qarşılıqlı əlaqə nəticəsində baş verir. Əgər əmələ gələn ilkin radikallar və ya ionlar sonrakı reaksiyalarda iştirak edərsə, tədqiq olunan elastomerlərin əksəriyyətinin RKÇ (G) 100 eV udulmuş enerjiyə görə 3-6 molekul aralığındadır, bu zəncirvari proseslərin müşahidə olunmadığını göstərir.

Beləliklə, müxtəlif şəraitlərdə ionlaşdırıcı şüanın təsiri altında elastomerlərin strukturlaşdırmasının əsas yollarından biri tikilmədir. Nəticədə alınan məhsullar başlanğıç molekulun karbon atomlarının sayını qoruyur və ya daha uzun bir karbon zəncirinə malikdir, həm oksigen atmosferində, həm də oksigen olmadıqda baş verə bilən tikilmə müşahidə olunur. Radiasiya - kimyəvi proseslərdə, həmçinin kimyəvi əlaqənin qırılması baş verir, hətta oksigen mühitində bu qırılma digər şəraitlərdə radiolizdən fərqləndirən spesifik xüsusiyyətlərə malikdir, bu da oksidləşdirici strukturlaşdırma ilə əlaqəlidir. (-----)

1.2.2. Triazin birləşmələrinin iştirakı ilə elastomerlərin vulkanlaşması

Triazin tipli sürətləndiricilər, sulfenamid sürətləndiricilərlə müqayisədə onların miqdarını 40%-dək azaltmağa imkan verir (fəza rabitələrin eyni qatılığda olanda), bu da optimal xassələri əldə etmə vaxtını xeyli azaldır [67].

Doymamış kauçukların vulkanlaşması üçün sürətləndirici kimi 1,3,5-triazin törəmələri istifadə olunur [68], ümumi formulada (1) W aşağıdakı kimi təqdim olunur (II):

X = H, alkil, tsikloalkil, alkenil və s., birbaşa və ya müxtəlif heteroatomlar ilə əlaqələndirilir (S, O və ya N və s.), həmçinin N-morfolinil (morfolino-) və ya N-piperidil (piperidino);

Z = Y (a, b, c) və ya H, burada R - alkil, aril, tsikloalkil və s.; R' və R'' = H, alkil, aralkil, tsikloalkil və s.

N⁵ və α - mövqeyində müxtəlif karbohidrogen əvəzedicilərdən ibarət olan heksahidro-1,3,5-triazin-2-tionların quruluşu və sürətləndirici kimi fəaliyyəti öyrənilmişdir.

C₂H₅ və C₄H₉ radikallarının (II) tipli birləşmələrə və CH₃ qrupun (III) tipli birləşmələrə R və N⁵ kimi əlavə olunması optimal vulkanlaşma müddətinin kəskin azalmasına gətirib çıxarır. Əvəzedicilərin elektron-donor xassələri artan zaman, yəni (II) tipli birləşmələrdən (III) tipli birləşmələrə (R = H) keçərkən, optimal vulkanlaşma müddətinin əhəmiyyətsiz azalması müşahidə olunur. Birləşmə (1) ilə olan NK əsasında rezinin temperatura qarşı davamlılığı (K = C₂H₅) ən yüksəkdir, bu da kükürd vulkanizatlarının yüksək dinamik dözümlülüyünə səbəb olur [69].

N⁵-də əvəzedicinin elektron – donor xassələri artıqca, N⁵ ilə əvəzlənmiş heksahidro-1,3,5-triazin-2-tionların vulkanlaşma aktivliyi və onların iştirakı ilə alınan rezinlərin möhkəmlik göstəriciləri artır. Triazintionlar–NK vulkanlaşmanın effektiv sürətləndiriciləridir [70].

Tərkibində -N=C-S- aktiv qrupu olan 1,3,5-triazin törəmələri vulkanlaşmanın sürətləndiriciləridir; bunlara monomerkapto- və dimerkaptotriazinlər, həmçinin bis (tiotsiano) triazinlər daxildir. Sulfenamid C ilə alınan rezindən fərqli olaraq, NR qarışıqlarında bis (2-dietilamin-4-etilamin-1,3,5-triazin-6-il) disülfid daha yüksək xassələrə malik olan rezin əmələ qətirir, bu zaman tətbiq olunan kükürdün tərkibi azaldıla bilər [71].

Bis (2-etilamin-4-dietilamin-1,3,5-triazin-6-il) disülfid, 4-amin-2-dietilamin-6-tsikloheksilamintio-1,3,5-triazinlər və başqaları kükürd vulkanlaşmasının sürətləndiriciləri kimi istifadə olunur [72].

Tiokarbamid, formaldehid və müvafiq ilkin aminlərdən əsaslanaraq bir sıra N⁵-alkilheksahidro-1,3,5-triazin-2-tionlar sintez edilmişdir:

N ⁵ -də R	Ərimə temperaturu °C
C ₆ H ₅ CH ₂	167-168
CH ₃	165-167
C ₂ H ₅	164-165
C ₄ H ₉	163-164
tsiklo-C ₆ H ₁₁	158-169

Bu birləşmələrin aktivliyi, quruluşdakı digər polyar qruplarının mövcudluğundan və molekulun konfigurasiyasından asılı olan, əsaslığı ilə əlaqəlidir. Aminlərin əsasını təyin edən amillərdən biri də, Tafqa sabiti ilə kəmiyyətlə ifadə olunan N⁵-də R əvəzedicisinin induksiya effektidir. R-in elektron donor xassələri artdıqca qabaqcıl vulkanlaşma müddəti azalır və tərkibində triazin sürətləndiriciləri olan rezin qarışıqların nisbi sürəti artır. R əvəzedicisinin elektron-donor xassələrinin yüksəlməsi ilə rezinlərin möhkəmlik xassələri də artır, daha doğrusu triazintionların vulkanlaşma aktivliyindəki artım nəticəsində baş verir [70].

Xlorpren kauçukun metal oksidlə vulkanlaşması zamanı heksahidro-1,3,5-triazin-2-tionların əvəzedicilərin reaksiya qabiliyyəti tsikldakı əvəzedicinin təbiətindən az asılıdır və əsasən onların molekulunda nukleofil kükürdün olması ilə müəyyən edilir. SKİ-3-in kükürdlü vulkanlaşmasında bu sürətləndiricilərdən istifadə edildiyində, onların aktivliyi kimyəvi quruluşdan asılıdır.

Yüksək aktivliyə malik olan (I) tipli birləşmələrdir, tərkibində C⁴ və C⁸ əvəzediciləri yoxdur, bunlar molekulun amin azotunu tiokarbamid hissəsi ilə birləşdirir (xətt ilə vurğulanır).

Vulkanlaşma aktivliyi N^5 -də alifatik (elektron-donor) əvəzedicilər olduqda artır. Bu aktivlik alifatik əvəzedicilərin C^4 və C^6 -ya (II tip birləşmələr) tətbiqi ilə azalır, çünki amin azotunun (N^5) fəza mövcudluğu azalır və həmin atomun tiokarbamid molekulunun hissəsi ilə qarşılıqlı elektron əlaqəsini çətinləşdirir. Nəticədə, triazintionların (I) quruluşdan (II) quruluşa keçməsi vulkanlaşma aktivliyinin azalmasına səbəb olur. (III) tipli birləşmələr (II) tipli birləşmələrə nisbətən daha az aktivdir.

Normal quruluşlu əvəzedicilərin elektron-donor xassələrinin artması ilə (I) və (III) tipli triazintionların vulkanlaşma aktivliyi əhəmiyyətli dərəcədə artır. Beləliklə, triazintion molekulunun aktivliyi yalnız əvəzedicilərin N^5 və α, α' -mövqələrdə induksiya effekti ilə müəyyənləşdirilmir, bu həmçinin əvəzedicilərin yaratdığı fəza maneələrdən də asılıdır [73].

Eyni vaxtda kükürd vulkanlaşmasını təmin etmək üçün, həmçinin doldurucunun modifikasiyasının və onun sonrakı polimerlə qarşılıqlı əlaqəsi sayəsində, sürətləndirici təsirinin səmərəliliyini artırmaq məqsədilə, qarışıqda kükürd tərkibli (I) formullu triazinin törəmələri daxil edilir [74].

Aşağıdakı birləşmələr ləngimiş vulkanlaşma kinetikasını təmin edən və yüksək səviyyəli xassələrə malik rezinlər əldə edən, SK vulkanlaşmasının sürətləndiriciləri kimi istifadə olunur:

a) ümumi formul (III) olan 2-alkiliminotetrahidro-1,3-tiazinlər; burada R kiçik alkildir; $R', R'', R''' = H$ və ya CH_3 ; altaks ilə birlikdə istifadə olunur; məsələn, 5,6-dimetil-2-metiliminotetrahidro-1,3-tiazin [75];

b) ümumi formul (IV) fosfortriazin sulfidləri; burada $Y = S_xP (= S)_2$ və ya $N(R') (R'')$; $Z = S_xP (= S) (OR)_2$ və ya morfolino; R - alkildir C_{1-8} ; R' və $R'' = H$, alkil, tsikloalkil və digərləri; $x = 1-2$, məsələn, 2,4-bis (O,O'-dietilfosfortionoitio) -6-morfolino-1,3,5-triazin [76].

Polixlorpren əsaslı rezin qarışıqların qabaqcıl vulkanlaşmaya qarşı müqavimətin artımı sürətləndiricilərin istifadəsi ilə təmin edilir.

a) 5-alkil-2-alkiltiotetrahidro-1,3,5-triazinlər (V) formulu; burada R və R' - alkil C₁₋₆ benzildir; kauçuka 5-15 hissə miqdarında daxil olunur; məsələn: 5-metil-2-metiltio-3,4,5,6-tetrahidro-1,3,5-triazin və 5-metilheksahidro-1,3,5-triazin-2-tion (NP vulkasit) [77];

b) ümumi formulların (VI) və (VII) alkiltetrahidro-2H-tiadiazin-2-tion; burada R və R' eyni və ya fərqli normal və ya izoalkil qruplarıdır, həmçinin R' = H ola bilər; tiokarbamid qrupunun digər sürətləndiriciləri ilə birlikdə tətbiq olunur; doza 0,1-5 hissə; 160°C-da vulkanlaşma [78].

Merkaptanlar (natrit P) tərəfindən modifikasiya olunmuş polixlorprenin metal oksidlə vulkanlaşması üçün xüsusi vulkanlaşma sürətləndiricilərindən istifadə olunur; sürətləndiricilər NA-22 (merkazin İ - etilen tiokarbamid) və vulkasit NP (5-metilheksahidro-1,3,5-triazin-2-tion) natrit P qarışıqların qabaqcıl vulkanlaşmasına səbəb olur. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, struktur cəhətdən NP-yə bənzər ümumi düstur (V) olan 5-alkil-2-alkiltitetrahidro-1,3,5-triazinlər daha effektiv oldurlar. Bu yeni sürətləndiricilər Natrit P (5 hissə ZnO, 2 hissə MgO, 0,5 hissə stearin turşusu, 5 hissə təbaşir) qarışığına ekvomolekulyar miqdarda, NA-22 və ya NP vulkasit əvəzinə daxil edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, natrit P-nin metal oksidlə vulkanlaşmasının effektiv sürətləndiricisi 5-metil-2-metiltio-tetrahidro-1,3,5-triazindir; qarışıqların qabaqcıl vulkanlaşmaya yüksək müqavimətini və rezinlərin daha yüksək mexaniki xassələrini təmin edir. Bu yeni triazin törəmələri ilə qarışıqların qabaqcıl vulkanlaşması başlamazdan əvvəl vaxt 30-35 dəq-ə qədər artır, NA-22 iştirakı ilə bu 10 dəqiqə, NP vulkasitlə isə 5 dəqiqə təşkil edir [79].

1.2.3. Elastomerlərin maleimid birləşmələrinin iştirakı ilə vulkanlaşması

Bu mövzuya bir çox tədqiqatlar həsr olunmuşdur. Maleimid törəmələri, doymamış kauçukların reversiya olunmadan yüksək temperaturlu (183°C) vulkanlaşmasına və yüksək səviyyəli xassələrə sahib rezinlər əldə etməsinə yol açdığı məlumdur. Beləliklə, 2,2'- və ya 4,4'-ditiobiye (N-fenilmaleimidlər) təsirli olur.

Məsələn, 4,4'-ditiobis (N-fenilmaleimid) (DTBFMI) SKİ-3 və SKD-nı reversiya olmadan effektiv strukturlaşdırır və temperaturun 153-dən 183⁰C-yə qədər artması ilə vulkanlaşmanın təsiri artır. SKT-3-ün DTBPMİ ilə vulkanlaşması zamanı tiolamin reaktivləri ilə parçalanmayan di-, monosülfid və karbon-karbon rabitələri əmələ gəlir; polisülfid rabitələri praktik olaraq iştirak etmir. DTBPMİ-nin optimal tərkibi kauçuka görə 2-3,5 hissəsi təşkil edir; bu tip birləşmələrin sürətləndiricilərlə (məsələn, altaks) və kükürdün kiçik əlavəsi ilə birlikdə istifadəsi maksimal strukturlaşma dərəcəsini, induksiya müddətini artırır və rezinlərin yüksək termiki-oksidləşmə müqavimətini qoruyaraq, fiziki - mexaniki xassələrini yaxşılaşdırır [24]. Strukturlaşdırma zamanı polimerli reaksiyalar strukturların meydana gəlməsi ilə baş verir (Ka - polimer zənciri).

Monosülfid strukturları (II), disülfid strukturlarının homolitik parçalanması və aralıq forma (III) sayəsində əmələ gəlir.

SKİ-3-ün yüksək temperaturlu (183⁰C) vulkanlaşması maleimidlərin quruluşundan asılı olaraq öyrənilmişdir, məsələn: N-fenilmaleimid (FMI), N,N'-m-fenilenebismaleimid (MFBMI), 4,4'-metilenbis (N-fenilmaleimid)), 4,4' -ditiobis (N-fenilmaleimid) (DTBFMI) və metilenbis (N-karbamoilmaleimid) (MBKMI). SKİ-3-dən hazırlanan rezinlərin yüksək səviyyədə fiziki – mexaniki xassələri bismaleimidləri kükürdlə birlikdə istifadəsi zamanı əldə edilir [25].

Maleimid vulkanlaşmanın inisiatorları altaks (DBTD), ditiodimorfolin (DTDM), W-heksaxlor-p-ksilol (HXPk), dikumil peroksid (DKP) və s. ola bilər. Rezin qarışıqlarında birləşmələrin tərkibi aşağıdakı kimidir (100 qr kauçuk üçün mol $\times 10^{-2}$): bismaleimidlər - 1.0; monomaleimidlər - 2.0; DKP - 0,1; DBTD və HXPk - 0,25; DTDM - 0.4.

Qarışıqların müqaviməti və qabaqcıl vulkanlaşmanın təsir dərəcəsinə görə maleimidlər növbəti sıra ilə düzülür: MBKMI > MFBMI > MBFMI > DTBFMI > FMI. Eyni inisiatorun (altaks) iştirakı ilə 183⁰C-də kauçukun strukturlaşma sürətinə və dərəcəsinə təsiri arilmonomaleimid (FMI), hətta ekvimolyar qatılığda da arilenbismaleimidlərdən (MFBMI, MBFMI) daha aşağıdır; hər iki bismaleimidin

aktivliyi praktik olaraq eynidir. MFBMİ və MBFMİ-dən fərqli olaraq, DTBFMİ kauçukun strukturlaşma sürətinin və dərəcəsinin yüksək olmasını təmin edir; MBKMİ zəif vulkanlaşma agentidir.

DTBPMİ-nin MFBMİ və MBFMİ ilə müqayisədə daha yüksək vulkanlaşma aktivliyi, maleimid halqalarının ikiqat rabitələrinin reaksiya qabiliyyətinin artması ilə, həmçinin tiobismaleimidlərin yüksək temperaturlu vulkanlaşması zamanı S - S və ya C - S rabitə boyunca disosiyasiyası ilə əlaqədardır.

Yüksək temperaturda maleimidin vulkanlaşması zamanı reversiya müşahidə olunmur.

Baxmayaraq ki, FMİ-nin strukturlaşma dərəcəsi aşağıdır, lakin onun möhkəmlik göstəriciləri MFBMİ və MBFMİ ilə müqayisədə daha azdır, MBKMİ ilə müqayisədə daha yüksəkdir. DTBFMİ vulkanizətləri rezinin möhkəmliyinə görə arilenbismaleimidləri üstələyir. Vulkanlaşmanın sürətinə və dərəcəsinə görə maleimid vulkanlaşmanın inisiatorları aşağıdakı ardıcılıqla düzülmüşdür: DKP > DBTD > DTDM > HXPK.

Bismaleimidlər - maleimid qruplarını birləşdirən, atomların rabitələrinin yüksək enerjisində malik olan, vulkanlaşan bifunksional maddələrdir, bununla bərabər arilen və alkilenbismaleimidlər sırasında əlaqələrin ən yüksək enerjisində alkilenbismaleimidlər malikdirlər.

Yüksək temperaturlu (183°C) vulkanlaşma şəraitində SKİ-3-ün doldurulmuş qarışıqlarda dikumil peroksid alkilen və arilebismaleimidlərin [26] inisiator kimi istifadəsi öyrənilməşdir.

N,N'-etilenbismaleimid (ərimə temperaturu 190°C, 5-191,5°C); N,N'-tetrametilbismaleimide (ərimə temp. 201-202°C); N,N'-heksametilenebismaleimid (ərimə temp. 139-140°C) və N,N'-m-fenilenbismaleimid (ərimə temp. 199.7-200°C) sınaq edilmişdir.

Maleimidlərin radikal tipli reaksiyalardakı aktivliyi ilə elastomerlərin strukturlaşma dərəcəsi və sürəti arasında xətti asılılıq qurulmuşdur. Yüksək temperaturlu maleimid vulkanlaşma prosesində cərgəli əlaqələrinin və polimerin

molekulyar zəncirlərinin parçalanması baş vermir. Nəticədə 183⁰C-də reversiyaya davamlı olan vulkanizatların strukturları əmələ gəlir.

N-(karboksifenil) maleimidlər maraqlıdır, çünki N-fenilmaleimiddən fərqli olaraq daha çox polimer radikallarına birləşirlər, lakin daha zəif strukturlaşma təsiri göstərilir. N-fenilmaleimidin karboksi törəmələrinin SKİ-3-dən olan rezinlərin strukturlarına təsiri cədvəl 6 verilmişdir. [27]

Cədvəl 1.2.1.

N-fenilmaleimidin (FMİ) karboksi törəmələrinin SKİ-3-dən olan rezinlərin strukturlarına təsiri

Göstəricilər	Altaks (1,5)			S (1,0) + altaks (1,5)			
	FMİ (4,8)	3- karboksi FMİ (6,0)	4- karboksi FMİ (6,0)	-	FMİ (4,8)	3- karboksi FMİ (6,0)	4- karboksi FMİ (6,0)
Maksimum şişmə, %	645	1163	1028	548	538	488	476
Metaloksid rabitələrin miqdarı, %	-	33	33	-	-	11,5	12,5
C-C rabitələrinin miqdarı, %	100	67	67	Yoxdur	İzlər	Yoxdur	Yoxdur
Dartılma zamanı möhkəmlik, MPa	9,0	6,6	7,6	15,2	11,1	15,8	14,1

Qarışığa elementar kükürdün tətbiqi N-fenilmaleimidin və onun törəmələrinin strukturlaşma təsirini söndürür. FMİ-dən fərqli olaraq, karboksi törəmələri, karboksil qruplarının metal oksidi ilə qarşılıqlı əlaqəsi nəticəsində, kükürdün iştirakı ilə polimerin tikilmə prosesində iştirak edir; metal oksid cərgəli əlaqələri meydana gəlir, strukturlaşmanın sürəti artır. Az miqdarda kükürdün iştirakı MgO (0,5 h.) və ZnO (5

h.) birləşmələrinin birlikdə istifadəsi vulkanizatların strukturundakı "duz" rabitələrinin tərkibini artırır və onların möhkəmlik xassələrini yaxşılaşdırır. Kükürtlü vulkanlaşma qrupuna N-(4-karboksifenil) maleimidin əlavə edilməsi, qabaqcıl vulkanlaşmanın meylini artırmadan, vulkanlaşma zamanı labil "duz" rabitələrinin əmələ gəlməsi nəticəsində, rezinlərin çoxsaylı əyilmə müqavimətini və yırtılma dözümlülüyünü artırır.

Vulkanlaşma temperaturunun 143 ilə 165⁰C arasında artması, tərkibində N-(4-karboksifenil) - maleimid olan rezinlərin bütün xassələrini yaxşılaşdırır və effektivliyini artırır. Duz toru əmələ gətirən birləşmiş karboksil qruplarının sayının artması səbəbindən çoxsaylı əyilmə zamanı rezinlərin yorğunluq dözümlülüyü artır, tərkibində karboksifenil olmayan kükürtlü vulkanizatlarında olduğu kimi, rezinlərin dartılması zamanı möhkəmliyin və yırtılma müqavimətində əhəmiyyətli bir azalma olmur. Optimal vulkanlaşma sistemi (hissə): S (1.5) + altaks (0.6) + sulfenamid C (0.4) + N- (4-karboksifenil) maleimid (1.5) - SKİ-3-dən alınan (165⁰C, 15 dəq) rezin protektorlarında dartılma zamanı möhkəmlik 23,6 MPa, yırtılmaya müqavimət 1 kN /sm, çatlaq çoxalma müqaviməti (10 mm-ə qədər) - 300 min dövr təşkil edir.

Maleimidlər radiasiya vulkanlaşmanın sensibilizatorlarıdır. Onlar yalnız şüalanma dozasını əhəmiyyətli dərəcədə azaltmağa deyil, həm də rezinlərin mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmağa icazə verirlər. Metoksi qrupunu p-mövqeyindəki N-fenilmaleimidi etoksi qrupu ilə əvəz edərkən, elastomerlərin radiasiya strukturlaşmanın səmərəliliyi artır; iki metoksi qrupunun 2,5 - mövqedə olması polimerlərin tikilmə effektivliyini azaldır. N- (halofenil) maleimidlərin strukturlaşma aktivliyi, halogenlərin p-dən o- və m-vəziyyətə keçdikdə azalır. Monomaleimidlərin, hidrogen atomunun kauçukdakı qonşu metilen qruplarından molekul daxili ayrılma prosesini sensibilizasiya etməsi istisna deyil, və bunun nəticəsində birləşmiş trienlər əmələ gəlir, monomaleimid isə süksinimide çevrilir [28].

Termal və radiasiya vulkanlaşması zamanı N-(p-xlorofenil) maleimid (PXFMI), N,N'-m-fenilenbismaleimid (MFBMI) və 4,4'-ditiobis (N-fenilmaleimid) (DTBPMI) müxtəlif fəaliyyətləri təsbit edilmişdir [29].

Termiki vulkanlaşma zamanı PXFMİ heç bir strukturlaşma fəaliyyətinə malik deyil, radiasiya vulkanlaşma zamanı isə xüsusilə təsirli olur. SKI-3 termal vulkanlaşma zamanı ən aktiv strukturlaşma agenti DTBFMİ-dir.

SKI-3-ün doldurulmuş qarışıqların radiasiya vulkanlaşması zamanı və heç bir qatqı olmadığı təqdirdə belə PXFMİ aktivdir. N-heksaxlor-p-ksilol (HXPk) tətbiqi strukturlaşma sürətini artırır və möhkəmlik xassələrini yaxşılaşdırır. Altaks (DBTD) və kükürdün tətbiqi SKI-3-ün şüalanmış strukturlaşdırma prosesini ləngidir və dartılma zamanı möhkəmliyi azaldır. PXFMİ + Altaks + S sistemin temperatur və ionlaşdırıcı şüalanmanın birgə təsiri altında polimerin effektiv tikilməsini və dartılma zamanı yüksək möhkəmliyi təmin edir. Bu şərtlər daxilində qatqısız MFBMİ zəif strukturlaşma təsiri göstərir. Onun altaks və kükürdlə birgə tətbiqi termiki və termo-radiasiya vulkanlaşmanın tələb olunan sürətini və polimerin lazım olan möhkəmlik xassələrini təmin edir. Lakin, bu kombinasiya doldurulmuş SKI-3 qarışıqlarının radiasiya vulkanlaşması üçün az təsirlidir. SKI-3 doldurulmuş rezin qarışıqlarının radiasiya vulkanlaşması zamanı DTBFMİ-nin HXPk ilə birgə aktivliyi artır, altaks istifadə edildikdə isə azalır.

Beləliklə, PXFMİ + altaks + S vulkanlaşmış sistemləri istilik və radiasiyanın birgə təsiri altında effektivlidir, MFBMİ + altaks + S - sistemləri isə termiki və radiasiya vulkanlaşması şəraitində. DTBPMİ-nin fərqli şərtlərdə təsirli olduğu aşkardır, üstəlik radiasiya vulkanlaşması zamanı HXPk daxil edilməsi əlavə sensibilləşdirici təsir göstərir, termiki və termoradiasiya zamanı isə altaksın əlavə edilməsi məsləhətdir.

SKI-3-dən alınan N,N'-m-fenilenebismaleimid (FDMİ) tərkibli protektor rezinləri yüksək tikilmə dərəcəsi, sərtlilik, yaxşı sürünmə müqaviməti və aşağı histeriz itkiləri ilə xarakterizə olunur, həmçinin yüksək vulkanlaşma temperaturlarına (180°C) davamlı olduğu göstərilmişdir [29, a]. Maleimidlərin quruluşunun vulkanlaşma kinetikasına və SKI-3 və digər elastomer əsaslı rezinlərin xassələrinə təsiri [32, 33] işlərində təsvir edilmişdir.

1.2.4. Radiasiya-kimyəvi proseslərdə sensibilizatorların rolu

Radiasiya vulkanlaşmanın sensibilizasiyası, müəyyən maddələrin (sensibilizatorlar) və ya faktorların (məsələn, elektrik sahəsinin təsiri) yaratdığı prosesin sürətlənməsidir. Sensibilizatorlar, sistemə daxil olan və şüalanan müxtəlif qaz, maye və bərk qatqılardır. Onların fəaliyyət mexanizmi kifayət qədər mürəkkəbdir və ayrıca tədqiqatların fənnidir [12, 94, 276].

Bəzi hallarda, sensibilizatorların hərəkəti radiasiya enerjisinin reaksiya sistemində köçürülməsindən ibarət olur, bu da kimyəvi çevrilmələrin əlavə mənbəyi olur; digər hallarda isə monomer tərəfindən udulan enerji, radikallara və inisiatorlanan polimer zəncirlərinə ayrılan, qatqı maddəsinə ötürülür. Sensibilizatorların hərəkəti onların prosesin mexanizminə təsiri ilə əlaqələndirilir və ion və ya radikal bir təbiətə malikdir (bu təsir inisiator reaksiyasının sürətinin artmasında özünü göstərir [94]).

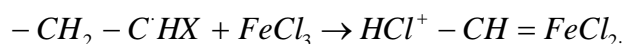
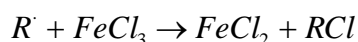
Mayefazlı radiasiya-inisiatorlu vulkanlaşması ilə DRXM-in alınması zamanı geniş istifadə olunan sensibilizatorlardan biri karbon tetraxloriddir CCl_4 [30, 74, 89, 114, 118, 166, 216, 247, 341, 425, 427, 430, 449 b digərləri], həmçinin benzoil peroksid (PB) radikal polimerləşmənin inisiatoru kimi [89, 118, 166, 167, 283, 343, 429], bərk qatqılar [115, 399], və s. [216, 343]. Həm kütlədə, həm də ağacda polimerləşmə zamanı monomerlərə CCl_4 əlavə edilməsi nəticəsində, prosesin sürətlənməsi ilə yanaşı polimerin molekul kütləsində azalma müşahidə olunur [81, 247]. Monomerlərə CCl_4 və PB əlavə edildikdə, polimerin ağac komponentlərinə calaq dərəcəsi azalır [89, 166].

Monomerlərə və onların qarışıqlarına CCl_4 -un əlavə edilməsinə görə vulkanlaşmanın sürətlənmə təsirinin öz həddi var. Beləliklə, St və AN (60: 40) qarışığına (kütləsi 10%-dan çox) CCl_4 əlavə edilməsi nəticəsində, eyni dərəcədə konversiyaya nail olmaq üçün, tələb olunan udulmuş doza artır [341]. Şam ağacından ekstraksiya olunan veymut PMMA-nın molekul kütləsindəki azalma ilə yanaşı, monomerə CCl_4 [247] əlavə edilməsi zamanı ağcaqayın ağacının komponentlərinə

calaq olunmuş PSt zəncirlərinin molekul kütləsi də azalır [89]. Beləliklə, əgər ağacın komponentlərinə calaqlanan PSt zəncirlərinin molekul kütləsi (CCl_4 əlavə edilmədən) 38000 təşkil edirsə, o zaman 30% CCl_4 əlavə olunarkən – molekul kütləsi 13000 olacaq; bu səbəbdən ağacdən çıxarılan homopolimerin molekul kütləsi birinci halda 76000, ikinci halda təxminən 14000-dir [89]. Buna əsaslanaraq CCl_4 -un monomerlə birlikdə hüceyrə divarına yayılması ehtimal edilmişdir [89].

MMA + CCl_4 (90:10) qarışığı ilə hopdurulmuş küknar ağacının, dozanın yüksək gücü (50 kQr/s) və $t=0^\circ\text{C}$ şəraitində, sürətləndirilmiş elektronlarla ($E = 10 \text{ MeV}$) şüalanması zamanı, CCl_4 -ün əlavə edilməsi ağacda MMA-nın konversiya dərəcəsini azaldır. Beləliklə, əgər 100 kQr dozada konversiya nisbəti 46% -dirsə, onda 10% CCl_4 əlavə edildikdə isə yalnız 10% -dir [449].

MMA-ya və AN ilə MMA qarışığına dəyişən valentli metal xloridlərin (67:33) tətbiqi, onların ağcaqovaq ağacında polimerləşməsi üçün tələb olunan udulmuş dozanı azaldır. 5% ZnCl_4 əlavə edilməsi, ağcaqovaq ağacında MMA polimerləşməsini təxminən 5 dəfə sürətləndirir və 0.67 Qr/s doza gücündə və 10 kQr dozada 95-96% konversiya baş verir; MMA-nın polimerləşməsini CrCl_3 təqribən 3-3,5 dəfə sürətləndirir, NiCl_2 isə 2-2,5 dəfə sürətləndirir [137]. Metal xloridlərin müxtəlif monomerlərin və onların qarışıqlarının polimerləşməsinə təsiri fərqlidir. Beləliklə, CuCl_2 MMA, St və AN-in polimerləşməsini inhibitorlama edir; FeCl_3 St, metil akrilat və metakrilonitrilin polimerləşməsini inhibitorlama edir [248, 249, 257]. Bu halda FeCl_3 polimerləşmənin təklif olunan inhibitorlama mexanizmi aşağıdakı kimidir [249]:



ZnCl_2 -nin MMA-ya əlavə edilməsi zəncir böyüməsi sabitinin k_p artımına səbəb olur və zəncirin qırılma sabitinə k_0 təsir göstərmir, buradan məlum olur ki, ZnCl_2 qırılma reaksiyalarında iştirak etmir. K_p -nin artımı başlanğıc monomerindən daha aktiv olan, MMA ZnCl_2 ilə kompleksinin əmələ gəlməsi ilə izah edildiyi güman

edilir. ZnCl_2 -in monomer radikalı ilə kompleks meydana gəlməsi də mümkündür, bu da k_p -in artımına səbəb olur.

ZnCl_2 , NiCl_2 və CrCl_3 duzları ağacın tərkibinə daxil olduqda (30 dəqiqə ərzində duzların 5% sulu məhlulu ilə odunun hopdurulması) MMA-nın AN ilə birgə polimerləşmə reaksiyasını sürətləndirir, baxmayaraq ki, bu təsir bir MMA halında ki, kimi güclü deyil.

1.3. Elastomerlərin mexaniki və kimyəvi davamlılığı

Elastomerlərin davamlılığı, xarici faktorlara məruz qalma şəraitində xassələri (icazə verilən dəyişikliklər daxilində) qoruyub saxlamaq qabiliyyəti kimi başa düşülür. Ekstrasiya zamanı xassələrin dəyişikliyi dönməyən xarakter daşıyır, bu da kimyəvi strukturun [1-4] və ya tərkibin dönməyən dəyişikliyi ilə əlaqəlidir (məsələn, plastifikatorun uçması), həmçinin dönən xarakter daşıyır, bu da strukturun dönən dəyişiklikləri (məsələn, şüşələnmə, kristallaşma zamanı) ilə əlaqəlidir. Praktiki məqsədlər üçün elastomerdəki dəyişikliklərin nədən qaynaqlandığı əhəmiyyətli deyil; üstəlik, elastomerin özünün dayanıqlığı deyil, məmulatlardakı davamlılığı vacibdir.

Hal – hazırda bütün məmulatlar üçün hansı amillərin iş qabiliyyət itkisinə səbəb olduğunu və elastomerlərin hansı xüsusiyyətləri bununla əlaqəli olduğunu müəyyənləşdirmək hələ də mümkün deyil. Bunun səbəbi elastomerlərin xüsusiyyətlərinin sərbəst nümunələrdə təyin edilməsidir, konstruksiyaların tərkibində isə istismar olunur. Buna görə, ilk növbədə, istismara yaxın olan bu xüsusiyyətlər sınaq şəraitində belə müvafiq məmulatlara ötürülə bilməz, çünki material nümunələrinin laboratoriya sınağı zamanı məmulatların bütün xüsusiyyətləri nəzərə alın bilməz: miqyaslı amil, gərginlik mərkəzlərin mövcudluğu, elastomerin metal, parça və s. ilə təmas səthinin mövcudluğu və ölçüləri. İkincisi, daha da əhəmiyyətli, əksər məmulatlarda (lentlər, kəmərlər, qollar, təkərlər, ayaqqabılar və s.) rezin yüksək modullu materiallarla (metal, kordom, parça) birlikdə istifadə olunur ki, bu da elastomerin deformasiyasını məhdudlaşdırır. Bunun nəticəsində metal ilə qabaqcıl

vulkanlaşmış elastomerlərin deformasiyası, sərbəst elastomerlə müqayisədə fiziki strukturunda daha kiçik dəyişiklik müşahidə olunur, oriyentasiya və kristallaşma proseslərinin inkişafı çətinləşir. Bu, deformasiyaya və xüsusən elastomerlərin möhkəmlik xassələrinə təsir göstərir [5]. Beləliklə, amorf və kristallaşan kauçuklardan alınan rezinlər arasındakı, doldurulmamış və doldurulmuş rezinlər arasındakı möhkəmlik fərqi bərabərləşir. Rezinin sərt, aşağı keçiriciliyi olan səthlə təmasın olması yaşlanma prosesinin ləngiməsinə səbəb olur.

Təəssüf ki, məmulatların daha sərt materiallarla istismarı üçün ən çox maraq doğuran şərtlər altında, yəni struktur elementlərdə, daha sərt materiallar kontekstində, mürəkkəb və gərgin bir vəziyyətdə, elastomerlərin fəaliyyətinə dair məlumatlar praktiki olaraq yoxdur. Buna görə, sadəcə sərbəst rezinlərə şamil olunmuş davamlılıq qiymətləndirilir, yəni xassələrin müqayisəli göstəriciləri ilə verilir və məmulatlardakı rezinlərin müqavimətinə uyğun gəlmir.

Çətin nəzərə alınan konstruksiya amillərinin məmulatlardakı rezinlərin müqavimətinə təsirindən yanaşı, istismar rejimi (temperatur, mühit, təsirli gərginliyin təbiəti və vahidi) daha əhəmiyyətlidir. Bu müqavimətin hansı xüsusiyyətlərə görə təyin olunduğu və sınaq şərtlərinin istismar şərtlərinə nə qədər yaxın olduğu dəqiq bilinməlidir (rejim dəyişdirilərkən, bir çox halda, laboratoriya sınaq məlumatları ilə istismarın davranışı arasında da bir əlaqə olmaya bilər).

Müqaviməti qiymətləndirərkən bir neçə ətraf mühit faktorunun materiala eyni vaxtda təsirini təmin etmək zəruridir, çünki onların ardıcıl təsir halında qeyri-adekvat nəticələr əldə olunur. Ətraf mühitin materiala təsirini tez-tez müşayiət edən vacib bir amil, aqressiv mühit, şüalanma və ya temperaturun təsiri altında materialın çevrilmə sürətini və xarakterini kökündən dəyişdirə bilən mexaniki gərginlikdir. Bu o deməkdir ki, material - ətraf mühitin faktoru sistemi öz davranışına görə material - ətraf mühitin faktoru - mexaniki gərginlik sisteminə tamamilə bərabər deyil.

Gərginliyin elastomerlərin davranışına güclü təsirinin ən tipik nümunələri bunlardır: gərginləşməmiş rezinlərlə təmas nəticəsində ozon izlərinin təsiri altında, doymamış kauçuklardan hazırlanan uzanan rezinlərin fəlakətli şəkildə məhv

edilməsi [5, 7] və rezinlərin dartılma zamanı kövrək temperaturunun azalmaya doğru kəskin dəyişikliyi və deformasiyaya uğramamış nümunələrlə müqayisədə onun sıxılma zamanı bir az artmış. Beləliklə, gərginliyin təbiətinin də əhəmiyyətli bir rol oynadığı aydındır. Aqressiv mayelərin mexaniki xassələrə təsirinə görə, hamar bir səthdə gərilmə, sıxılma, çoxsaylı deformasiya və dartılma davamlılığına görə rezinlərin fərqli təsnifatı təklif edilmişdir [9]. Bununla yanaşı, mexaniki xassələrin dəyişikliyi, gərginliyin kimyəvi reaksiyaların istiqamətinə, o cümlədən destruksiya və strukturlaşmış proseslərinin nisbətində, maddələrin diffuziyasına təsirinin son nəticəsidir [10]. Bu da, məsələn rezinlərin müxtəlif hissələrinin, çətin gərgin vəziyyətdə olan, müxtəlif yaşlanma sürətində [11], fiziki strukturların parçalanmasında və meydana gəlməsində, xüsusən kristallaşma proseslərinin inkişafında özünü göstərir [12].

Ətraf mühitin amilləri rezinlərin parçalanma davamiyyətini artırma bilər. Beləliklə, rezinlərin parçalanma müqaviməti hidrostatik təzyiqin tətbiqi ilə artır, bu da fiziki səbəblərdən - qüsurların böyüməsinin yavaşlanması, vakumda – oksigen çatışmazlığı səbəbindən oksidləşmə proseslərinin sürətinin kəskin azalması hesabına baş verir.

Qeyd olunan amillərin təsiri altında elastomerlərin xassələrindəki dəyişikliklərin qanunauyğunluqlarını eyni vaxtda nəzərdən keçirilməsi, müxtəlif şərtlərdə davamlı olan elastomerlərin seçiminə və ya alınma yollarına daha məqsəduyğun yanaşmağa imkan verəcəkdir.

Xarici amillərin təsirinin intensivliyinin müzakirə olunduğu və məhsulların iş xüsusiyyətlərini proqnozlaşdırmaq üçün istifadə edilə bilən xüsusiyyətlərin seçilməsi məsələsi hər bir halda ayrıca həll edilməlidir. Adətən, bu xüsusiyyətlər mexaniki xassələrdir. İndiyə qədər ətraf mühit faktorlarının təsiri altında rezin məmulatların xassələrindəki dəyişikliklərin kəmiyyət qiymətləndirilməsinə nisbətən az nümunə var.

Xarici amillərin rezinlərə təsir mexanizmlərin müxtəlif olmasına baxmayaraq, bu təsirlərə qarşı müqavimətini təyin edən elastomerlərin strukturu ilə əlaqəli bəzi ümumi xassələr qeyd etmək olar:

1. Doymamışlıq dərəcəsi; onun artması ilə elastomerlərin kimyəvi dəyişikliklərə qarşı müqaviməti azalır, işıqın vakuumda və havada təsirini, oksigen və ozonun təsirini müşayiət edir. Polimerlərin oksidləşməsi əsasən müvafiq kiçikmolekullu birləşmələr ilə eyni qanunlara tabedir [13]. Yan zəncirlərdə ikiqat rabitələrin olması, yüksək temperaturda və ionlaşdırıcı şüalanma zamanı yüksək təzyiqin təsiri daha aktiv şəkildə özünü göstərir;

2. Əsasən istilik və vakuum müqavimətini təyin edən zəncirdəki kimyəvi əlaqələrin möhkəmliyi;

3. Termodestruksiya və oksidləşmə proseslərinin inkişafını asanlaşdıran kimyəvi strukturunun bircins olmaması ;

4. Molekulların hərəkətliliyi; polimer yönəldildikdə, şüşəli və ya kristal hala keçəndə molekulların hərəkətliliyi azalır və bu daxilindəki kimyəvi proseslərin yaranmasına səbəb olur;

5. Nəmlənmə; polimerin maye mühit ilə islanmasının pisləşməsi onun mühitdəki davamlılığını artır.

Fiziki təsirlər altında aşağıdakı struktur xüsusiyyətləri çox vacibdir:

1. Elastomer makromolekullarının elastikliyi, aşağı temperaturda donma müqavimətini təyin edir;

2. Polimerin həll olunma parametrlərinin δ_n və maye mühitin δ_c nisbəti (δ_c və δ_n arasındakı fərqin mütləq ölçüsünün artması ilə polimerin mühitə müqaviməti artır);

3. Polimerdə qazın həll olması (onun artması ilə, yüksək təzyiqin periodik təsiri zamanı elastomerin parçalanma müqaviməti azalır).

Elastomerlərin müqavimətini təyin edən bütün bu xüsusiyyətləri nəzərə alaraq, müxtəlif amillərin eyni vaxtda təsiri zamanı yüksək davamlı materialları seçmək mümkündür.

1.5. Ədəbiyyat icmalından çıxan nəticələr və seçilmiş tədqiqat istiqamətin əsaslandırılması

İcmalda elastomerlərin radiasiya-kimyəvi strukturlaşmasına dair ədəbiyyatda mövcud olan məlumatlar təhlil olunur və ümumiləşdirilir. Bu strukturlaşma üsulunun əhəmiyyətli üstünlükləri var. Məsələn, elastomerlərin strukturlaşması nəticəsində makromolekuladada kimyəvi rabitə (C-C, C-S-C) əmələ gəlir, həmçinin istilik və ionlaşmış şüalanmanın elastomer və kimyəvi birləşmələrlə ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində hazır materialın həcm xassələrinin dəyişdirmədən ona yeni xassələr verir. Bu, müxtəlif amillərə qarşı müqavimət göstərən məmulatlar əldə etməyə imkan verir.

Şüalanmanın təsiri altında elastomerlərin tikilmə prosesinin əsas qanunauyğunluqları nəzərdən keçirilmişdir, bunun sayəsində elastomer materialların əldə edilməsi texnologiyasında irəliləyişlər əldə edilmişdir. Radiasiya və termiki vulkanlaşmanın texnologiyasının bəzi xüsusiyyətləri təqdim olunur.

Radiasiya vulkanlaşması kifayət qədər güclü γ -şüalanma mənbələri və ya elektron sürətləndiriciləri istifadə etməklə icra olunur.

Elastomerlərin vulkanlaşması üçün resept və texnoloji əsaslarına xüsusi diqqət yetirilir. Bu növ tədqiqatın aktuallığı elastomer materialların texniki xassələrinin kompleksinin yaxşılaşdırılması probleminin həllinin yalnız dərin araşdırmalara, elastomerin xassələrinin onların strukturundan asılılığına və radiasiya-kimyəvi vulkanizətlərin xassələrini təyin edən struktur parametrlərinin tərkibinə əsaslanma bilər:

- Polimerin kimyəvi təbiəti və mikrostrukturasi;
- Polimerin ilkin molekul kütləsi;
- Cərgəli rabitələrin sıxlığı və onların paylanma xarakteri;
- Cərgəli rabitələrin kimyəvi tərkibi və quruluşu;

Polimer zəncirinin vulkanlaşması zamanı dəyişikliklərlə - parçalanması, tsiklizasiyası, izomerləşməsi, ikiqat əlaqələrin miqrasiyası, habelə vulkanizasiya maddələrinin, sürətləndiricilərin və sensibilizatorların parçalanma məhsullarının əlavə edilməsi ilə əlaqəli müəyyənləşdirilmiş polimer zəncirinin quruluşu.

Bu vulkanlaşma metodunun yeniliyi ilə əlaqəli olaraq, araşdırmada elastomer qarışıqların radiasiya-kimyəvi vulkanlaşmasının sensibiləşməsi nəzərdən keçirilir. Bu, müəyyən reaksiya qabiliyyətli kiçikmolekullu birləşmələrin (sensibilizatorlar) yaratdığı prosesin sürətlənməsidir.

Sensibilizatorların hərəkəti, kimyəvi çevrilmələrin əlavə mənbəyi şüalanma enerjisinin reaksiya sistemə ötürülməsindən ibarətdir, bu da prosesin mexanizminə təsir edir, kimyəvi və radikal təbiəti var.

Aqressiv mühitlərdə elastomer materialların parçalanmasının xüsusiyyətlərini təmin etmək üçün əksər hallarda vulkanlaşdırıcı maddələrin istifadəsi ilə radiasiya-termal vulkanlaşmanın aparılması məqsədəuyğundur, bu da müxtəlif cərgəli rabitələrin toplusu ilə vulkanizatlar əldə etməyə imkan verir.

Optimal şüalanmanın dozasını azaltmaq üçün sensibilizatorların əlavə olunması iqtisadi cəhətdən məqsədəuyğundur və bir çox hallarda vulkanizatların xüsusiyyətlərini yaxşılaşdıran sensibilizator kimi triazin və maleimid birləşmələri tez-tez istifadə olunur.

Elastomerlər üçün vulkanlaşdırıcı agentlər kimi bir çox halogenərkibli, xüsusən xlor tərkibli aromatik maddələr istifadə olunur. Onların köməyi ilə bir sıra cərgəli əlaqələri olan vulkanizatlar əldə etmək mümkündür: daha uzun və elastik olan sərt karbon-karbon əlaqələri.

Vulkanlaşdırıcı maddələrin və aktivatorlarının nisbətini tənzimləyərək, xlortərkibli aromatik birləşmələrdən (XTAB) istifadə edərkən, müəyyən iş şəraitində optimal labil, elastik və sərt rabitələrin vulkanizatlar yaratmaq mümkündür.

Buradan vulkanizatların xassələri, iqtisadi və ekoloji nöqtəyi nəzərindən xlortərkibli və digər aktiv kiçikmolekullu qatqıların istifadəsi ilə radiasiya-kimyəvi

vulkanlaşma şübhəsiz maraqlıdır, bu qatqılar eyni vaxtda vulkanlaşma agentlərinin və radiasiya proseslərinin sensibilizatorlarının rolunu oynayır.

Görünür ki, bu istiqamətdəki araşdırmalar yetərli deyil, fragment xarakteri daşıyır və əksər hallarda faktorların ifadəsinə çevrilir.

Yuxarıda göstərilənlərlə əlaqəli bu iş aşağıdakılara həsr edilmişdir:

- Vulkanlaşma agentləri, sensibilizatorlar və sürətləndiricilər kimi xlorüzvi triazin və maleimid birləşmələrinin iştirakı ilə və təsirlərinin effektivliyini qiymətləndirmək məqsədilə BNK-nın radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma proseslərinin araşdırılması.

- BNK (SKN-40) əsaslı elastomer qarışıqların kiçikmolekullu reaksiya qabiliyyətli birləşmələri ilə (XTAB, Triazin, DMFM) reseptin tərtibi və aqressiv mühit və yüksək temperaturun təsir altında dinamik yükləmə şəraitində işləmək üçün nəzərdə tutulmuş elastomer materialların vulkanlaşması üçün texnoloji rejimlərin hazırlanması.

II FƏSİL

AQRESSİV MÜHİTƏ DAVAMLI ELASTOMERİN ALINMASI VƏ TƏDİQAT METODLARI

2.1. İstifadə olunan materiallar və onların xüsusiyyətləri

Tədqiqatın obyektini rus istehsalı SKN-40 markalı olan (QOST N) butadien nitril kauçukudur (BNK). Elastomer, butadien nitril-akril turşusunun lateksi ilə birgə koaqulyasiya edərək əldə edilmişdir (akril turşusunun ? nitrilin tərkibi 37,8%). Orta molekulyar çəki (M_w)=222000 təşkil edir. Kompozisiyanın plastikasiyası 50°C x 25 dəq rejimində, vərdənənin fraksiyası 1:2 olmaqla, laboratoriya vərdənəsində aparılmışdır.

Xlortərkibli birləşmələrin tikici agent kimi təsirinin effektivliyini qiymətləndirilməsi üçün heksaxlorparaksiloldan (HXPk) istifadə edilmişdir.

Vulkanlaşma prosesini sürətləndirmək və sensibilizasiya etmək üçün kiçikmolekullu maleimid DMFM (2,4 dimetilfenil maleimid) və triazin DXDEAST (2,4-dixlor 6-dietilamin sim triazin) birləşmələri sınaq edilmişdir.

Udulmuş dozanı azaltmaq üçün sistemə 2,4-dimetilfenil maleimid (DMFM, QOST N) məhsulu daxil edildi.

BNK üçün tikici və sensibiləşmə agenti kimi tövsiyə olunan və BNK makromolekulunda tikilmə prosesini aktivləşdirən maddələrin tərkibində aktiv polyar qrupları C-Cl, NH, C₂H₅, CH₃, CO mövcuddur [11]. Radiasiya-kimyəvi tikilmə prosesini aktivləşdirmək üçün tərkibə sink oksidi daxil edilmişdir.

Stabilizator kimi Agidol istifadə edilmişdir. Agidolun (2,2-4-metil-tert-butilfenol) termiki stabilizator olduğu və doymamış dien kauçukların əsasında elastomer materiallarını oksidləşdirici köhnəlmədən effektiv qoruduğu və maye aqressiv mühitdə istimar olunarkən materialların yüksək dayanıqlığını təmin etdiyi məlumdur [20]. Bu məhsulların yüksək reaksiya qabiliyyəti olan və yalnız parçalanma temperaturlarında (100°C-dən çox) reaksiya daxil olan antioksidantlar kimi istifadəsi maraq doğurdu.

BNK kauçukun (SKN-40) tikilməsi üçün kiçikmolekullu birləşmələri seçərkən, əsasən iki faz arasındakı kimyəvi qarşılıqlı təsirləri nəzərə aldıq, BNK elastomerinin Defoya görə yüksək sərtliyə sahib olduğunu qeyd etməliyik (1700-2200 qş), kiçikmolekullu məhsullarla çox zəif qarışdırılır. Vərdənədə plastikləşmə prosesini asanlaşdırmaq və elastiklik vermək üçün neft qovucu qalıqlarının oksidləşməsi ilə əldə edilən givqaks neft məhsulu istifadə edilmişdir. İlkin tərkibə daxil olan sink oksidi aktivator kimi istifadə edilmişdir.

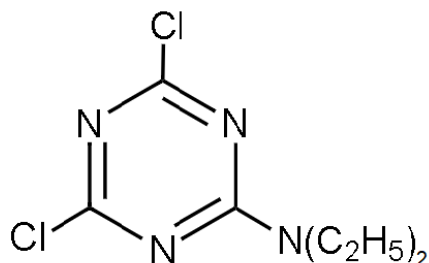
Texniki karbon (TK,P324) seçərkən aşağıdakı göstəricilər nəzərə alınmışdır: struktur, elementar tərkib, hissəciklərin ölçüsü, yağ sayı və xüsusi səth.

Polimerin tikilməsini aktivləşdirmək üçün sink oksid tozları (ZnO, QOST) istifadə edilmişdir.

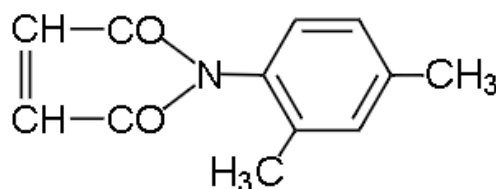
Tədqiq olunan qarışıqın tərkibi cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 2.1.2.

İstifadə olunan materialların kimyəvi və fiziki xassələri



DXDEAST, $T_{\text{ər.}}$ 155-160 °C



DMFM, $T_{\text{ər.}}$ 135-137 °C

2.2. Elastomer qarışıqın alınması

Elastomer qarışıqların istehsalı tikilmənin əsas proseslərindən biridir. Elastomeri kiçikmolekullu birləşmələrlə qarışdırarkən, daxilindəki komponentlərin ilkin paylanması dəyişikliyi eyni hala qədər təyin edilir ki, qarışıqın həcmi istənilən nöqtədə hər bir komponentin qatılığı sistemdəki eyni komponentin qatılığından bərabər və ya bir az fərqli olur.

Əsas fazanın (elastomer) axını zamanı komponentlər onda yaranan ən yüksək deformasiya və hərəkətin gərginliyi ilə bölgələrə daxil olur və dispersiya olunur, yəni dağılır, komponentlər qatıdan maye vəziyyətə keçir.

Kiçikmolekullu reaksiyaqabiliyyətli birləşmələrin (KRB) (HXPK, DMFM, DXDMST, sink oksid) strukturlaşma təsirinin öyrənilməsi model qarışıqlarda aparılmışdır.

BNK əsaslı və HXPK, DMFM, DXDMST, sink oksid və texniki karbon (TK) P324 tərkibli qarışıqlarda yüksək keyfiyyətli elastomer materiallar əldə etmək imkanı araşdırıldı. Elastomer qarışıqların reseptləri materialın izahının gedişatı boyunca verilir. Elastomer qarışıqları laboratoriya vərdənlərində (xarici diametri

470 mm, işləmə məsafəsi 300 mm, təkərlərin fırlanma sürəti 24 dövr/dəq) 303-313 K temperaturunda hazırlanmışdır (QOST R 54554-2011).

Elastomer (BNK) əvvəlcədən soyuq vərdənlərdə 12-15 dəqiqə plastikasiya edilmişdir; model qarışıqların hazırlanmasının ümumi müddəti 15-18 dəqiqə təşkil edir.

Qarışıqların termiki vulkanlaşması və ilkin istiləşməsi hidravlik elektrik presində, 453 K temperaturunda aparıldı, daha sonra nümunələr bu temperaturda 300 atm təzyiq altında 5 dəqiqə saxlanıldı. Plitələrin ölçüləri 600x600 mm-dir.

Elastomer qarışığı hazırlamaq üçün optimal şərtləri və rejimi seçərkən yalnız prosesin sürətini təmin etmək deyil, həm də yüksək keyfiyyətli elastomer qarışıqları əldə etmək məqsədi qarşımızda dayanmışdı.

2.1.2. Radiasiya və termo-radiasiya vulkanlaşmanın texnologiyası

SKN-40 əvvəlcədən soyuq vərdəndə 303-313K temperaturunda 10 dəqiqə plastifikasiya edilmişdir. Vərdənlərin yüklənməsi $f = 1:2$ fraksiya ilə 100 q təşkil edir. Elastomer qarışıqları HXPK, DMFM, DXDMST, sink oksid, texniki karbon (P324, K354) tərkibli, BNK əsasında (kauçukun 100 kütlə hissəsinə (küt.h) görə) və onsuz hazırlanmışdır. Elastomer qarışıqları kanteynerlərə yerləşdirilmişdir.

Elastomer qarışıqların radiolizi 6,9 kQr/saat doza gücündə şüalarla mənbəyin daxilində, otaq temperaturunda aparılmışdır.

5 q çəkisində olan nümunələrin şüalanması üçün plastinkalar şüşə ampullara yerləşdirilmiş və bir saat ərzində $1,33 \times 10^{-1}$ kPa daimi təzyiqə qədər vakumlaşdırılmışdır. Radiokimyəvi emalının təsiri havada aparılır. Şüalanma üçün Co^{60} γ -şüalanma istifadə edilmişdir.

Nümunələr Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Təcrübə Sənaye Zavodunda şüalanmışdır. Sınaq nümunələrindəki udulmuş doza, dozimetrik sistemlərdəki elektron sıxlığı müqayisə edilərək müvafiq düsturlara əsasən hesablanmışdır.

Radiasiya – termiki vulkanlaşma ilə birləşdirilmiş elastomer qarışıqları əvvəlcədən 453K-də preslərdə qızdırılır; qabaqcıl vulkanlaşma ionlaşdırıcı şüalanma mənbəyi olan Co^{60} köməyi ilə həyata keçirilmişdir. Bu məqsəd üçün istifadə olunan K-25 radiasiya qurğusunun mexanizmi QOST 20716-75-də təsvir olunur.

Nümunələr və ya elastomer hissələrlə pressformalar elektrik presində əvvəlcədən qızdırıldıqdan sonra, K-25 qurğusunun mərkəzi kanalına yerləşdirilmiş və radiasiya şüalanması aparılmışdır.

Hər vəziyyətdə vulkanlaşma (tikilmə) rejimləri materialın təqdimatı zamanı verilmişdir.

Termiki və termiki radiasiya vulkanlaşma prosesinin sxematik diaqramı şəkl. 2.1.1. izah olunur

2.3. Elastomer qarışığının plasto-elastik və reoloji xassələrinin təyini metodları

Təklif olunan strukturlaşmış sistemləri ilə elastomer qarışıqların reoloji xassələri, özlülüyün hesablandığı axın ayrıləri istifadə edilərək təyin olundu. Bundan əlavə, qarışıqların xassələri plastik və elastik xassələrinə görə qiymətləndirilmişdir. Kompozitin plastikliyi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$P = S \cdot R \quad (2.2.1.1)$$

burada: P - kompozitin plastikliyi;

S - yumşaqlıq;

R - qalıcı deformasiyanın ümumi sıxılma deformasiyasına nisbətidir.

Yumşaqlıq növbəti düsturla hesablanır

$$S = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1} \quad (2.2.1.2)$$

burada: S - yumşaqlıq;

h_0 - 23 ± 2 °C mm-də başlanğıc hündürlüyü;

h_1 - 3 dəqiqə boyu yük altında qalan nümunənin hündürlüyü.

Qalıcı deformasiyanın ümumi sıxılma deformasiyasına R nisbəti aşağıdakı düsturla təyin olunur.

$$R = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1} \quad (2.2.1.3)$$

burada: h_2 - yükü götürdükdən və 3 dəqiqə fasilə verdikdən sonra nümunənin hündürlüyüdür, 23 ± 2 °C, mm temperaturda.

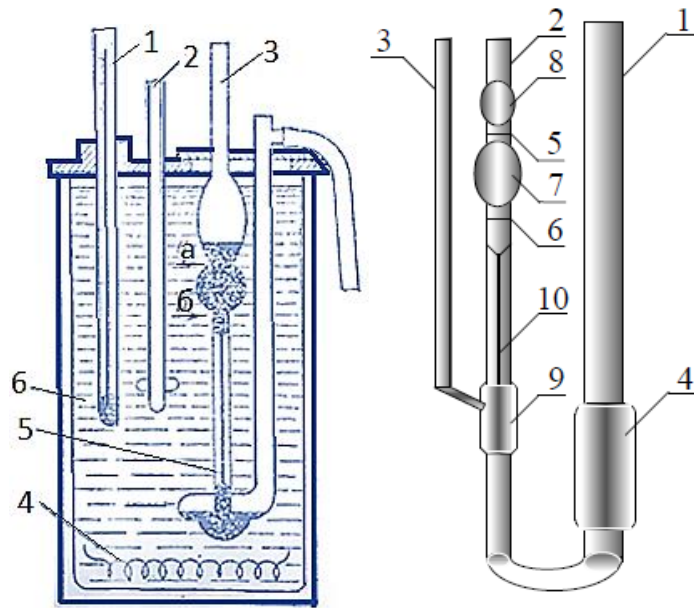
Plastiliklə yanaşı elastikliyin bərpası təyin olunur, P_1

$$P_1 = h_2 - h_1 \quad (2.2.1.4)$$

Elastomer qarışıqların sərtliyinin təyin edilməsi Defometrə aparılmışdır (QOST 10201-75). Defoya görə sərtlik yük ilə xarakterizə olunur (böyük və kiçik qollardakı yüklərin cəmi ilə), bunun təsiri altında nümunə 80°C temperaturda, 30 saniyə ərzində $\pm 0,1$ mm hündürlüyə qədər sıxılır.

Defoya görə elastikliyin bərpası, 30 saniyə ərzində bərpa olunduqdan sonra nümunənin hündürlüyü ilə yük altında olan hündürlüyü arasındakı fərq kimi müəyyən edilir. Daimi deformasiya sınaqdan əvvəl və bərpa olunduqdan sonra nümunənin hündürlüyü arasındakı fərq kimi hesablanmışdır.

Elastomer qarışıqların vaxtından əvvəl strukturlaşma qabiliyyəti və kauçukun özlülüyü Ubelloda viskozimetrində (VPJ-2) təyin edirdilər (şəkil 2.2.1.1).



Şəkil 2.2.1.1. Ubelloda viskozimetri

Polimerin molekul kütləsini təyin etmək üçün özlülüyün həll olunmuş polimerin molekul kütləsindən düz xətt asılılığına əsaslanan ən əlçatan metod viskozimetriyadır.

η_{nisbi} nisbi özlülük, η_x xüsusi özlülük, $\eta_{\text{gət}}$ məhlulların gətirilmiş özlülüüyü və η_{har} xarakterik özlülüüyü müəyyən edildikdən sonra, kompozitin molekul kütləsi Mark-Hauvink düsturu ilə hesablanmışdır [24, s.53-55]

$$[\eta_{\text{xar}}] = KM^{\alpha} \quad (2.2.1.5)$$

burada: η_{xar} - polimer məhlulunun xarakterik özlülüüyü;

M - həll olunmuş polimerin molekulyar kütləsi;

K - polimer-həlləddici sistemini xarakterizə edən sabitlər.

Muniyə görə özlülük, vulkanlaşmanın başlanğıc vaxtı və vulkanlaşma dərəcəsi Monsanto 1500S firması olan Muni viskozimetrində QOST 10722-84 və 54552-2011 uyğun olaraq qiymətləndirilmişdir. Ölçmələr, sərt silindrik boşluğunda olan kauçuk nümunəsinə yüklənmiş metal rotor köməyi ilə həyata keçirilmişdir. Rotorda müəyyən bir təzyiq və temperatur saxlanılır. Təcrübə $100.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ temperaturda, 4 dəqiqə müddətində aparılmışdır.

2.4. Struktur parametrlərin zol-gel analizinə əsasən təyini metodu

Torun (vulkanlaşmış kauçukların) struktur parametrlərinin hesablanması Flori - Rener nəzəriyyəsinə əsaslanır [87, s.524-525]. Torun əsas parametrlərinə torun zəncirlərinin sayı ($M_{n\tau}$); tikilmiş polimerin ($1/M_c$) və ($1/M_{n\tau}$) tikilmiş molekulların sayı 1 mol/m^3 , aktiv zəncirlərin sayı ($1/M_s'$), aktiv zəncirlərin nisbəti $V_c = M_c' / M_c^{-1}$, tikilmə dərəcəsi (γ) aiddir.

Vulkanlaşmış torun əsas parametrlərinin hesablanması aşağıdakı düsturlara aparılır:

Tikilmə dərəcəsi (γ) nisbəti ilə müəyyən edilir:

$$\gamma = \frac{M_{n\tau}}{M_c} = \frac{1}{S + \sqrt{S}} \quad (2.2.2.1)$$

burada, S - tikilmiş polimerdəki zol fraksiyanın nisbəti, %

M_c - zəncirin orta molekul kütləsi

$M_{n\tau}$ - tikilmiş molekulların molekul kütləsi,

Zol fraksiyanın tərkibi, (S):

$$S = \frac{m_a - m_t}{m_a} \quad (2.2.2.2)$$

burada: S - zol fraksiyanın miqdarı;

m_a - asetonla ekstraksiya olmuş nümunənin çəkisi, q;

m_t - toluol ilə ekstraksiya olmuş nümunənin çəkisi, q.

Zəncirin orta molekulyar kütləsi, (M_c) q/mol

$$M_c = \frac{\rho_k V_0 (V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} V_r)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2} \quad (2.2.2.3)$$

burada: V_0 - həlledicinin mol həcmi;

V_r - şişmiş kauçukun həcmi faizi,

μ - polimer - həlledici sabiti;

ρ_k - kauçukun sıxlığı.

Tikilmiş molekulların molekul kütləsi, ($M_{n\tau}$)

$$M_{n\tau} = \gamma M_c \quad (2.2.2.4)$$

burada, γ - tikilmə dərəcəsidir;

M_c - zəncirin orta molekul kütləsidir;

1 mol/m³ tikilmiş polimerdə tikilmiş molekulların miqdarı, ($1/M_{n\tau}$), mol/sm³

$$1/M_{n\tau} = \frac{S + \sqrt{S}}{M_c} \quad (2.2.2.5)$$

burada, S - tikilmiş polimerdəki zol fraksiyanın faizi;

M_c - zəncirin orta molekul kütləsi.

Aktiv zəncirlərin miqdarı ($1/M_c'$),

$$\frac{1}{M_c'} = \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2}{\rho_k V_0 (V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{2V_r}{f})} \quad (2.2.2.6)$$

burada: V_0 - həlledicinin mol həcmi;

V_r - şişmiş kauçukun həcm faizi,

μ - polimer - həlledici sabiti,

f – cərgəli rabitələrin funksionallığı,

ρ - həlledicinin sıxlığı

Aktiv zəncirlərin faizi (V_c);

$$V_c = (1 - S)^2 (1 - 2\gamma S) (1 + \gamma S) \quad (2.2.2.7)$$

Tikilmə sıxlığı (ν) aşağıdakı tənliyi ilə hesablanmışdır:

$$\nu = \frac{1}{2M_c} \quad (2.2.2.8)$$

M_c - zəncirin orta molekul kütləsi

2.4. Bərabər şişmə metodu ilə cərgəli əlaqələrin təyini

Vulkanizatın bərabər şişmə ölçüsünə görə rezinin vulkanlaşma dərəcəsi haqqında müzakirə etmək olar. Elastomerdən fərqli olaraq, müəyyən həlledicilərdə

həll olunan fəza polimerləri məhdud şişmə ilə xarakterizə olunur, yəni vulkanizatın çəkisinin və ya həcmnin müəyyən bir dəyərə qədər artması. Maksimum şişmə ölçüsünə molekulyar torun sıxlığı təsir göstərir, çünki vulkanizataki cərgəli rabitələrin artımı ilə makromolekulların bölünməsi və məhlula keçməsi istisna olunur. Beləliklə, strukturlaşma dərəcəsi nə qədər çoxdursa, maksimum şişmə o qədər aşağı olur.

Şişmə dərəcəsini və bərabər şişmə dərəcəsini hesablamaq üçün, hər vulkanizat nümunəsindən 1q çəkisində üç ədəd kəsilmiş və müxtəlif byuksdara qoyulmuşdur. Sonra həlledici ilə doldurulur (təxminən 100 q toluol) və bir qapaq ilə möhkəm bağlanır. Müəyyən bir müddətdən sonra şişmiş nümunələr analitik tərəzidə çəkilir. Nümunələrin son çəkilməsi dartıcı altında 24 saat qurudulduqdan sonra aparılır.

Şişmə prosesi şişmə dərəcəsi ilə xarakterizə olunur (a):

$$\alpha = \frac{m-m_0}{m_0} \quad (2.2.3.1)$$

burada: m - şişmədən sonra polimerin kütləsi, q;

m_0 - şişmədən əvvəl polimerin kütləsi (həlledici ilə təmasdan əvvəl)

Maksimum şişməyə çatdıqdan sonra şişmiş nümunənin kütləsinə görə, bərabər şişmə dərəcəsini aşağıdakı düsturla hesablamaq mümkündür:

$$Q_{p.c.H.} = \frac{\rho_K}{\rho_P} \frac{\frac{P_{na\delta} - 1 + S}{P_{na\gamma}}}{F - S} \frac{\rho_K}{\rho_P} \frac{(\frac{P_{na\delta} - 1 + S}{P_{na\gamma}})}{F - S} \frac{\rho_K (M_H - M_B)}{PM_B \rho_P} 100 \quad (2.2.3.2)$$

burada: M_δ və M_γ - şişmiş və qurudulmuş nümunənin kütləsidir;

P - vulkanizataki kauçukun kütlə faizidir (qarışığın reseptinə görə hesablanır);

ρ_K və ρ_P - kauçukun və həlledicinin sıxlığı

Sonra şişmiş nümunədəki kauçukun həcm faizi hesablanır:

$$V_k = \frac{1}{1+Q} \quad (2.2.3.3)$$

Vulkanizataki molekulyar zəncir hissələrinin qatılığı Flori - Renner tənliyindən istifadə etməklə müəyyən edilmişdir [87, s.521], (N_c) mol/cm³:

$$N_c = \frac{1}{M_c} = \frac{-\ln(1-V_k) + V_k + \mu V_k^2}{V_0 (V_k^{\frac{1}{3}} - \frac{V_k}{2})} \quad (2.2.3.4)$$

burada, V_k - şişmiş nümunədəki elastomerin həcm faizidir,

V_0 - həlledicinin molyar həcmidir,

μ - polimer - həlledici sabiti.

Cərgəli rabitələrin sayı (η'_c) düyünlərin sayı (j) və 1 sm^3 vulkanizatda tora tikilmiş molekulaların mütləq miqdar Avoqadro sabitinə ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$) və kauçukun sıxlığına görə (ρ_x) ($\rho_x = 1020 \text{ kq/m}^3$) aşağıdakı düsturlarla hesablanmışdır:

Cərgəli əlaqələrin miqdarı (η'_c)

$$\eta'_c = \frac{N_A \rho_x}{M_c} \frac{6,023 \cdot 10^{23} \rho_K}{M_c} \frac{6,023 \cdot 10^{23} \rho_K}{M_c} \quad (2.2.3.5)$$

Düyünlərin sayı (j)

$$j = \frac{N_A \rho_x}{2M_c}, \quad (2.2.3.6)$$

1 sm^3 vulkanizatda tora tikilmiş molekulaların sayı (n)

$$n = \frac{N_A \rho_x}{M n_\tau} \quad (2.2.3.7)$$

2.11. Radiasiya - kimyəvi çıxımın təyini

Elastomerlərin radiasiya vulkanlaşmasının effektivliyi radiasiya-kimyəvi tikilmənin çıxımı (G-faktor) ilə qiymətləndirilmişdir [70, s. 372, c.385], bu da 100 eV enerjinin udulması nəticəsində əmələ gələn kinetik zəncirlərin sayına bərabərdir. Radiasiya - kimyəvi çıxımın (G) kəmiyyətini təyin etmək üçün aşağıdakı nisbətdən hesablanmışdır

$$G = 100 \frac{\Delta C}{D} \quad (2.4.1.)$$

Harada: ΔC - qatılığın mütləq dəyişməsi, mol /q ;

D - maddənin kütləsi vahidində olan udulmuş dozadır, Qr ;

2.5. Furiye-İQ spektroskopiya metodu

İQ spektrləri $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında “VARIAN 640 FT-IR” firması olan İQ-Furiye spektrometrində qeydə alınıb. Analiz üçün nümunələr heç bir qatqı olmadan təbəqə şəklində press-formada hazırlanır. Təbəqənin qalınlığı 0,2-0,4 mm-dir. Nümunələrin spektrləri qızdırmadan əvvəl və sonra qeyd edilmişdir. Spektrlərin təfsiri korrelyasiya cədvəllərinə və dərsliklərə uyğun olaraq həyata keçirilmişdir [4, s. 220].

2.12. EPR spektroskopiya metodu ilə radikalların təyini

Elektron paramaqnit rezonans (EPR) spektroskopiyası metodundan istifadə etməklə tədqiq olunan polimerin makromolekulunda sərbəst radikalları müəyyənləşdirmək mümkündür.

EPR ölçmələri X-tezlik aralığında işləyən, $9,8 \cdot 10^9$ Hs modulyasiya tezliyi olan ($\lambda = 3 \text{ sm}$) «Bruker EMX mikroX» spektrometrində aparılmışdır. Analiz üçün nümunələr diametri 3 mm və uzunluğu 15-20 sm olan möhürlənmiş kvarts ampulalarına yerləşdirilir, daha sonra ampullar tədqiqat avadanlığına yerləşdirilir. Paramaqnit mərkəzlərin və g faktorlarının qatılığı [52, s.11] metodikası ilə müəyyən edilmişdir.

2.13. Skanedici (SEM) və transmission (TEM) mikroskopik metodları ilə səth analizləri

Kompozit materialın səth topoqrafiyasını, quruluşunu və faza tərkibini öyrənmək üçün Almaniyanın CARL ZEISS SMT AG tərəfindən hazırlanan Skanedici Elektron Mikroskopu (SEM) istifadə edilmişdir. Həmçinin Skanedici Elektron Mikroskopda nümunələrin element analizləri Enerji Dispersiv X-ray Spektroskopiya (EDX) vasitəsilə tədqiq edilmişdir. EDX vasitəsilə element tərkibi həm qrafiklər vasitəsilə göstərilmiş, həm də səpilmə dərəcəsi stexiometrik olaraq üçölçülü formatda qeyd olunmuşdur.

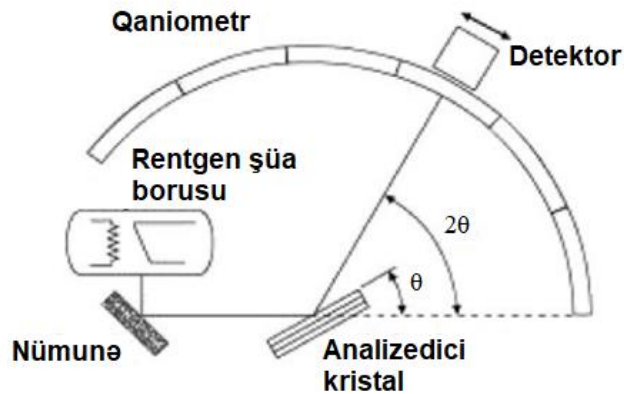
Materialların tədqiqi Inlens ikincil elektron detektoru istifadə edərək yüksək vakuum rejimində aparılmışdır. Nümunələr üfiqi düzlükdə hərəkət edə bilən (X və Y), qalxa və ya enə bilən (Z), dönə və əyilə bilən xüsusi bir masaya bərkidilir.

Kompozit materialın tərkibində komponentlərin paylanma morfologiyasını, daxili struktur dəyişikliklərini öyrənmək üçün əlavə olaraq JEOL Jem 2010 markalı Transmissiyaedici Elektron Mikroskopdan (TEM) istifadə olunub. Nümunələr həlledicidə həll olunaraq şpris vasitəsilə 3mm ölçülü qridlərə inyeksiya edilib, daha sonra analizlər aparılıb. Təcrübələr otaq temperaturunda həyata keçirilib.

2.14. Rentgen struktur analiz metodu

Rentgen diffraksiya (RD) spektroskopiyası materialların, daha dəqiq desək müxtəlif həndəsi quruluşa malik olan Rentgen Diffraksiya (RD) nümunələrinin kristalloqrafik və stexiometrik göstəricilərinə görə fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini müəyyən etməyə imkan verən unikal bir texnologiyadır. Rentgen diffraksiya spektroskopiyası əsasən kristal və amorf materialların faza və fazalararası qarşılıqlı əlaqələrinin identifikasiyası üçün istifadə olunan bir metod olub qəfəs parametrləri, kristal defektlər haqqında informasiya verə bilən bir metoddur. Bu üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, burada materialların quruluşu yaranan diffraksiya prosesinə əsasən təyin edilir. Bu metodda analiz edilən nümunə çox xırda ölçülərə qədər üyüdülərək homogenləşdirilir. Rentgen diffraksiya metodu vasitəsilə tədqiq edilən nümunələrin kristal strukturunun təyini ilə yanaşı, kimyəvi tərkibinin də təyin olunması da mümkündür. Rentgen diffraksiya spektroskopiyası (RD) tədqiq edilən nümunələrin struktur quruluşunu, kristal qəfəs atomları arasındakı məsafəsini də təyin edə bilən üsuldur. Bu zaman nümunəyə elektromaqnit şüaları vasitəsilə təsir göstərilir və təsir nəticəsində diffraksiya mənzərəsi yaranır. Burada rentgen şüaları vasitəsilə nümunələrin kristallik fazalarını və onların oriyentasiyasını, struktur xassələrini, qəfəs parametrlərini təyin etmək mümkündür. Rentgen şüaları katod şüa borusunda mənbə tərəfindən yaranır, monoxromatik şüa olaraq filter olunur, mərkəzləşdirilmək

üçün kolimasiya olunduqdan sonra nümunəyə doğru yönəldilir. Rentgen Difraktometri sistemi sxematik olaraq Şəkil 2.7.1.-da verilmişdir.



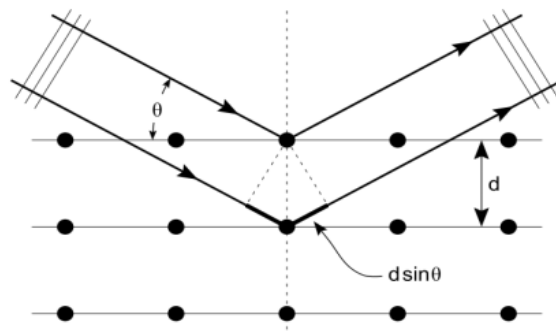
Şək. 2.7.1. Difraktometer sisteminin sxematik diaqramı

Yaranan şüalar qamma və ultrabənövşəyi oblast aralığında olub, 10^{-12} və 10^{-5} sm dalğa uzunluqlarını özündə ehtiva edir. Nümunə ilə rentgen şüaları arasında qarşılıqlı təsir Breq qanununa əsasən Laue difraksiyasının xüsusi halında baş verir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

burada, n – hər hansı tam ədədd, λ - rentgen şüalarının dalğa uzunluğu, d - diffraksiyanı yaradan müstəvilər arasındakı məsafə, θ – isə diffraksiya bucağıdır. Bu qanun elektromaqnit şüalarının dalğa uzunluğunun diffraksiya bucağı ilə kristallik nümunənin qəfəs sabitləri arasındakı məsafə arasında asılılığı müəyyən edir və buradakı diffraksiya hadisəsi Vulf-Breq şərti və ya Laue-Breq müdaxiləsi adlanan şərtlər daxilində baş verir.

Rentgen şüalarının analiz edilən nümunə ilə qarşılıqlı təsiri isə şəkil 2.7.2.-də təsvir edilmişdir.



Şək. 2.7.2. Rentgen şüalarının nümunə ilə qarşılıqlı təsiri

Şəkildən də göründüyü kimi, kristal qəfəsi əmələ gətirən və bir-birindən müəyyən d məsafədə yerləşən atom müstəviləri arasında Vulf -Breq qanununa əsasən qarşılıqlı təsirlər yaranır. Tədqiq edilən nümunə ilə rentgen şüalarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan diffraksiyası zamanı koherent səpilən şüalarının səpilmə bucağını da təyin etmək mümkündür. Bu texnologiya vasitəsilə kristal daxilindəki elektronların sıxlığının üçölçülü stexiometrik təsviri yaradılır [48, s.4]. Şəklə nəzər yetirsək, kristal qəfəsin bir-birindən müəyyən d məsafəsində yerləşən və bir-birinə paralel olan müstəvilərdən ibarət olduğunu görürük. Bildiyimiz kimi, bütün kristal maddələr bu müstəvilər arasındakı məsafə (d) ilə xarakterizə olunur və Breq qanunu şərtləri bu asılılıqda tam ödənilir.

2.15. Vulkanizatların fiziki və mexaniki xassələrinin təyini

Vulkanizatların fiziki və mexaniki xassələri QOST-lərə uyğun olaraq fiziki və mexaniki sınaqlar üçün ümumi tələblərə uyğun olaraq müəyyən edilmişdir: 262-73 yırtılmaya qarşı müqavimət; 261-67 çoxsaylı gərginlik sınaqları; 270-75 dartılma zamanı sərt möhkəmlilik xassələri: şərti möhkəmlilik, nisbi uzanma və qalıcı uzanma.

QOST 269-78 görə, nümunələrin hazırlanması və fiziki və mexaniki sınaqların nəticələrinin işlənməsi üçün ümumi tələblər müəyyən edilmişdir. Təcrübə üçün nümunələr iki tərəfli qantel şəklində hazırlanmışdır (şəkil 2.2.10.1.), iş sahəsinin uzunluğu 25 mm və eni 3.9 mm. Təcrübələr $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ temperaturda aparılır.

Vulkanizatların aqressiv mühitə qarşı müqaviməti QOST 9.030-74-ə uyğun olaraq təyin edilmişdir. Tədqiq olunan materialların istismar şərtlərini çoxaltmaq və materialın davamlılığını qiymətləndirmək üçün qantel şəklində nümunələr 150 saat ərzində 150°C -də tədqiq olunan məhlulda termostata yerləşdirilmişdir.

Havanın, dəniz suyunun (ASTM D1141) və neft məhlulunun köhnəlmə əmsalı və mexaniki xassələrin dəyişiklik sürətinə təsiri öyrənilmişdir.

2.9. Vulkanizatın termiki yaşlanma proseslərinin öyrənilməsi metodları

Bütün nümunələrin termofiziki xassələri DSC-3 Mettler Toledo markalı Diferensial Skanedici Kalorimetriyanın (DSK) köməyi ilə $(-150) \div (+250)^{\circ}\text{C}$ temperatur aralığında, azotda $20^{\circ}\text{C}/\text{dəq}$ istilik və soyutma sürəti ilə öyrənilmişdir (20 ml/dəq sürətlə üfürmək). Ərimə / kristallaşma temperaturu DSK əyrisində müvafiq təsirin maksimum zirvəsi olaraq təyin olunmuşdur.

Bundan əlavə, elastomerlərin istilik müqavimətini öyrənmək üçün Shimadzu TGA-50 firmalı olan termoqravimetrik analizator üzərində termoqravimetrik analiz (TGA) aparılıb. Ölçmələr üçün temperatur 0°C ilə 600°C arasında müəyyən edilib, istilik sürəti isə $100^{\circ}\text{C} / \text{dəq}$ nəzərdə tutulub. 5 mq kütlədə olan nümunələr əvvəlcədən dənəvər hala gətirilərək əzilir və nümunə yerləşdirilir, derivatoqrafın təlimatına uyğun olaraq istilik sürəti 5, 10, 15 və $20^{\circ}\text{C}/\text{dəq}$ olaraq müəyyən sabit şəraitdə analiz edilir.

Termodestruksiyanın başlanğıcının temperaturunu T_n , həmçinin T_{10} , T_{20} və T_{50} - polimer nümunəsinin kütləsinin 10, 20 və 50% itkisinə uyğun olan temperaturları təyin edilir [].

2.10. Vulkanlaşma zamanı ayrılan qaz məhsulların analizi üçün qaz xromatoqrafiyası (QX) metodu

Qaz xromatoqrafik analizlər Agilent Gas Chromatography 7280 qurğusunda, alov ionlaşdırma Detektorunun (FİD) köməyi ilə aparılmışdır. Bunun üçün həcmi $15,7 \text{ sm}^3$ olan kvarts şüşə ampulaların içərisinə 4 müxtəlif tərkibli (yalnız BNK və 1,2 və 3 sistemli tərkiblər) nümunələr götürülmüş, daha sonra nümunələr 100 kQr doza gücündə şüalandırılmışdır. Daha sonra isə şüalandırılmış nümunələr qaz xromatoqrafında şüalanmadan sonra sistemlərdə yaranan qazların analizi aparılmışdır. Nümunələrin hər biri $0,5 \text{ sm}^3$ həcmindədir, çəkiliəri təqribən 1 qramdır.

III FƏSİL

RADIASIYA ÜSULU İLƏ ALINMIŞ SKN-40 ƏSASLI VULKANİZATLARIN FƏZA QURULUŞ PARAMETRƏRİNİN TƏDQIQI

3.1. SKN-40 əsaslı elastomerin HXPK iştirakı ilə radioliz prosesi

Elastomer və elastomer qarışıqların reoloji xassələri adətən özlülük (xarakterik özlülük) və axma indeksinə əsasən qurulan qrafik əyrilərə əsasən [35, s.8] müəyyən edilir. Bundan başqa elastomer qarışığının molekulyar çəkisinin dəyişməsinə əsasən də reoloji xüsusiyyətləri təyin etmək mümkün olur.

Vulkanlaşma zamanı müxtəlif amillərin (radiasiya, temperatur) elastomerlərə və onun qarışıqlarına təsirindən asılı olaraq destruksiya prosesləri (molekulyar çəkinin azalması ilə müşayiət olunur) və ya tikilmə prosesləri (molekulyar çəkinin artması ilə müşayiət olunur) baş verə bilər.

Elastomerlərin əksəriyyəti müəyyən şəraitdə tikilə bilən polimerlərdir, lakin polimer zəncirinin kimyəvi quruluşu və şüalanma şərtləri alınan vulkanizatların xassələrinə birbaşa təsir edir.

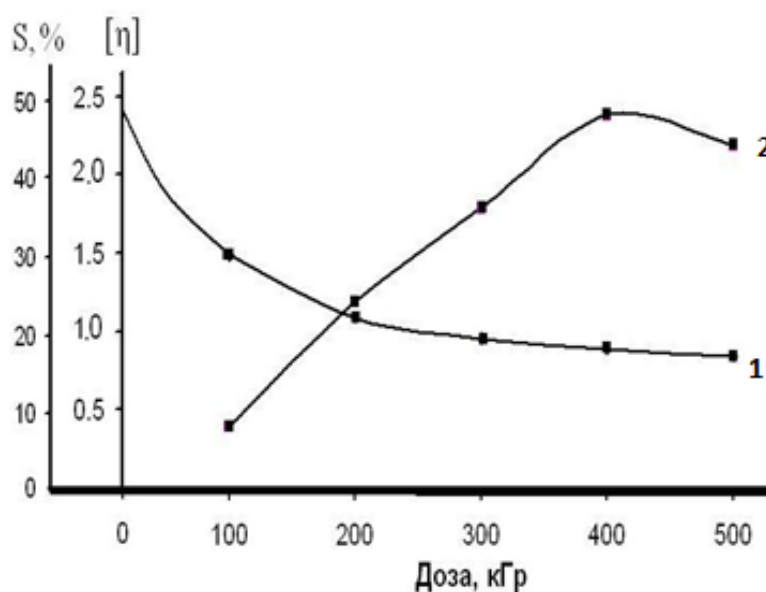
Qeyd etmək lazımdır ki, SKN-40 elastomerinin radiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşma prosesində, kiçik molekullu xlor-üzvi birləşmə olan, heksaxlor-p-ksilolun (HXPK) tikici agent kimi rolu bu günə qədər araşdırılmamışdır.

Şəkil 3.1-də, SKN-40-HXPK binar sisteminin xarakterik özlülüynün şüalanma dozasından (havada) asılı olaraq dəyişməsi göstərilmişdir. Verilmiş qrafikdən göründüyü kimi, 100 kQr kiçik dozalarda SKN-40-HXPK sistemi üçün xarakterik özlülük 0.4-dür. Udulan dozanın artması ilə özlülüyn artması müşahidə olunur ki, bu da polimerdə molekulda daxilində gedən tikilmə prosesi ilə əlaqəlidir.

Şəkildən göründüyü kimi 100-500 kQr doza intervalında xarakterik özlülük 0.4 -dən 2.3 -ə qalxır. Udulan dozanın 400 kQr -dən yuxarı artması ilə isə xarakterik özlülük azalır (Şəkil 3.1, əyri 1).

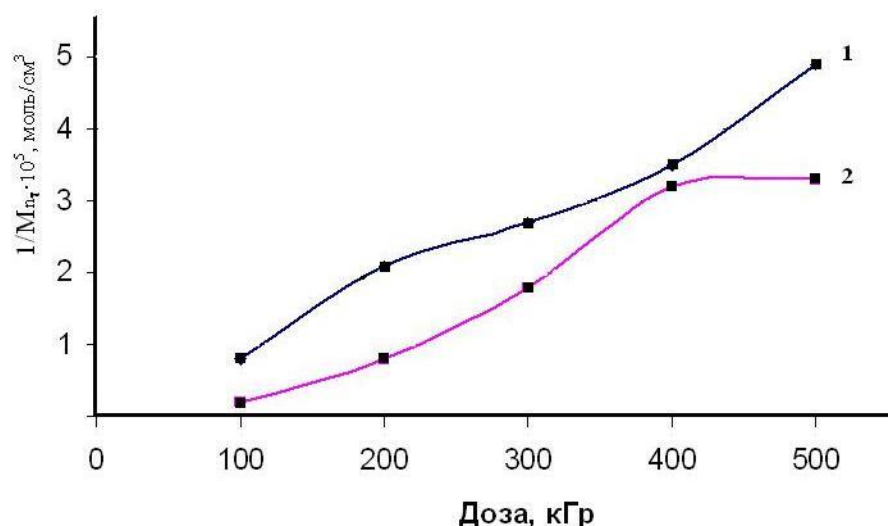
Vulkanizatın molekulyar çəkisinin azalması polimer zəncirində gedən destruksiya prosesi ilə əlaqəlidir.

Şəkil 3.1.-dəki ikinci əyri zol fraksiyanın şüalanma dozasından asılı olaraq dəyişməsinə göstərir. Artıq 100 kQr şüalanma dozasında həll olan zol fraksiyanın miqdarı 15%-ə çatır və 400 kQr dozadan sonra polimer tamamilə həll olunmaz hala gəlir ki, bu da polimer zəncir molekullarının tikilməsini göstərir.



Şək. 3.1. SKN-40-HXPK binar sistemi üçün xarakterik özlülüyün (1) və zol fraksiyanın miqdarının (2) şüalanma dozasından 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 3.2.-də, havada və vakuumdə şüalanma dozasının tikilmə sürətinə təsiri, tikilmiş əlaqələrin sayından asılılığı verilmişdir. . Şəkildən göründüyü kimi, 500 kGy dozada, cərgəli əlaqələrin sayına əsasən 100 eV udulmuş enerjiyə görə radiasiya-kimyəvi çıxım $G_{rkç} = 4.8$ -dir (Şəkil 3.2, əyri 1). Yüksək dozalarda (500 kGy-dən yuxarı) radiasiya-kimyəvi çıxımın azaldığı müşahidə olunur.



Şək. 3.2. SKN-40-HXPK binar sistemi üçün cərgəli əlaqələrin sayının şüalanma dozasından asılılığı: 1-havada; 2-vakuumda

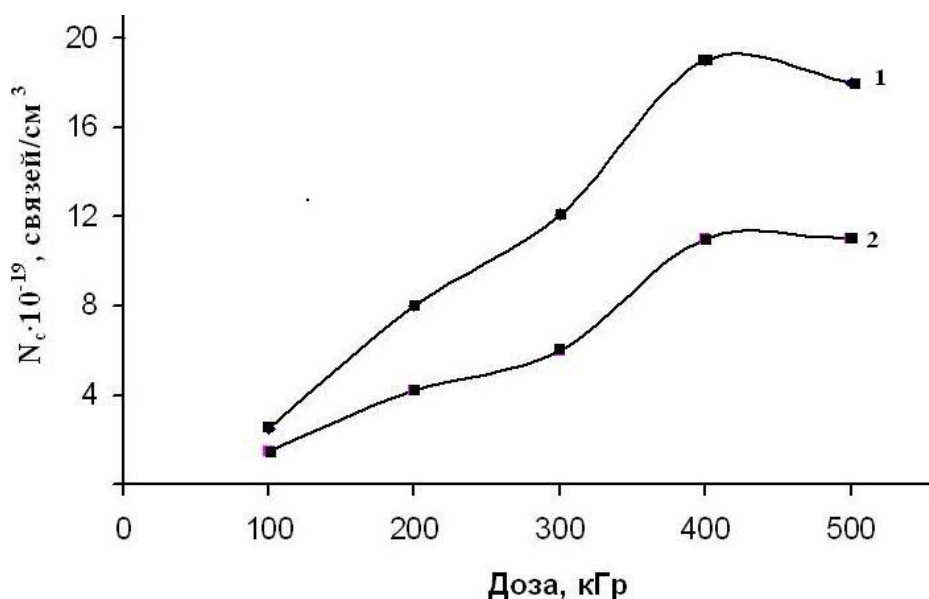
Vakuumda aparılan şüalanmadan alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, , oksigenin iştirakı ilə şüalanmış vulkanizatlarda cərgəli əlaqələrin sayı daha azdır. Şəkil 3.2 -də göründüyü kimi (əyri 2), vakuumda 500 kQr doza ilə şüalanmış elastomerin cərgəli əlaqələrinin miqdarı $3,3 \cdot 10^5 / \text{cm}^3$ bərabərdir.

Bu hal radiasiyanın təsirindən oksigen mühitində polimerin tərkibində polyar qrupların yaranması və ilə izah olunur. Ədəbiyyata əsasən deyə bilərik ki, [2,4,8] dozanın miqdarı artdıqca zəncirvari oksidləşmə prosesi intensivləşir və bu da tərkibində oksigen olan qrupların tikilmə prosesində iştirak etməsinə və yeni polyar qrupların, kompleks birləşmələrin yaranmasına gətirib çıxarır. Ehtimal oluna bilər ki, bu proses SKN-40-HXPK sisteminin havada 500 kQr dozanın təsiri ilə vulkanlaşması zamanı cərgəli əlaqələrin miqdarının artmasına səbəb olur.

Bununla yanaşı aparılmış təcrübə göstərdi ki, tikilmə prosesinin sürəti, oksigenli mühitdə vakuuma nisbətən daha yüksəkdir (şək. 3.3).

Şəkil 3.3. -dən göründüyü kimi, 100 eV a görə radiasiya kimyəvi çıxım 400 kQr dozada 13 əlaqə, 400 kQr -dən yüksək dozalarda 20 əlaqədir ki, bu say, daha əvvəl aparılmış tədqiqat işlərində verilmiş SKN-40 qarışıqlarından daha böyükdür [7,8].

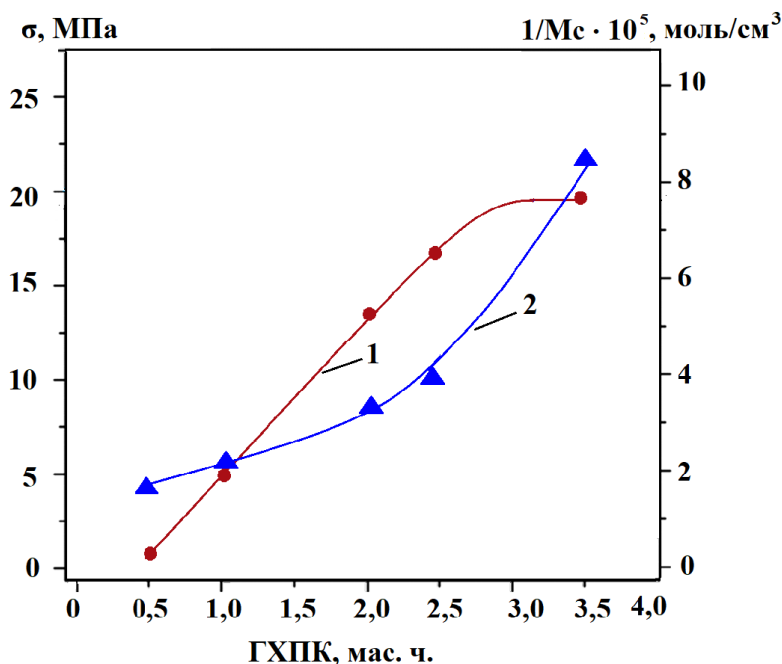
Vakuumda isə 100 kQr dozada bu çıxım 10-dur (şək. 3.3. əyri 2).



Şək. 3.3. SKN-40-HXPK binar sistemi üçün radiasiya kimyəvi çıxımın ($G_{rkç}$) şüalanma dozasından asılılığı: 1-havada; 2-vakuumda

Beləliklə, zol-gel analizi vasitəsilə aparılmış təcrübələrdən alınmış nəticələrə əsasən müəyyən olundu ki, 300-500 kQr doza intervalında şüalanmış SKN-40-HXPK əsaslı vulkanizatlarda 100 eV- a görə radiasiya kimyəvi çıxım 13-20-dir ki, bu da yüksək molekul çəkili SKN-40-dan (100 eV-görə $\sim G_{rkç} = 9$) çoxdur [1,7].

SKN-40 elastomerinin radiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşması zamanı (400 kQr) tikici agent kimi istifadə olunan HXPK-un, konsentrasiyasının vulkanlaşma torunun sıxlığına və vulkanizatın möhkəmliyinə (dartılmaya qarşı möhkəmlik həddi) təsiri də tədqiq edilmişdir.



Şəkil 3.4. HXPK birləşməsinin qatılığından asılı olaraq tikilmiş molekulaların sayının (1) və dartılma zamanı qırılma həddindən (2) asılılığı

Şəkil 3.4.-də verilən qrafikdən görünür ki, tikici agentin sistemdə olan qatılığı artdıqca, tikilmiş molekulaların sayı da artır (əyri 2), lakin dartılma zamanı möhkəmlik həddi isə HXPK-nın 3.0 küt.h. qatılığına qədər artsa da, qatılığın daha çox artırılması ilə azalır.

3.2. SKN-40 əsaslı elastomerin radiasiya üsulu ilə vulkanlaşma prosesinə 2,4 dixlor-6-dietil aminosimmtriazin (DXDEAST) və bis-4-trixlormetil-fenil-dixlormetan (TXMFDXM) birləşmələrinin sensibilizator kimi təsiri

Müəyyən olunmuşdur ki, yüksək dozada (400-500 kQr) aparılan vulkanlaşma prosesi daha effektivdir və optimal xassəli rezin materiallar almaq mümkün olur. Lakin bu zaman alınan materialın iqtisadi səmərəliliyi aşağı düşür. Bəzi kimyəvi birləşmələrdən istifadə etməklə şüalanma dozasını azaltmaq mümkündür.

Tikici sistemin və şüa mənbəyinin seçilməsi zamanı, prosesin aparılma

texnologiyası və vulkanlaşdırılan məmulat üçün qarşıya qoyulan tələblər nəzərə alınmalıdır. Lakin, bütün hallarda nəzərə alınmalıdır ki, şüalanma enerjisi kifayət qədər yüksək olsun və istənilən nisbətən zəif olan kimyəvi əlaqəni qıra bilsin. Kiçik molekullu birləşmələrin iştirakı ilə elastomerlərin birgə vulkanlaşma prosesinin öyrənilməsi vacib məsələdir. Beləki, təmiz monomerin radiasiya üsulu ilə alınmış vulkanizatları, lazım olan kompleks istismar xassələrə malik olmur.

Elastomer qarışığa reaksiya qabiliyyətli kiçikmolekullu birləşmələr daxil etməklə effektiv cərgəli əlaqələrin əmələ gəlməsini sürətləndirmək mümkündür. Bu, müxtəlif quruluşlu kiçikmolekullu birləşmələrin radiasiyanın təsirindən qarşılıqlı əlaqəyə girərək, yeni rabitələrin, aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Aparılan tədqiqatlar onu göstərdi ki, sensibilizasiya və tikilmə prosesinin sürətlənməsi, yalnız 2,4 dioxlor-6-diethyl aminosimmtriazin (DXDEAST), bis-4-trixlormetil-fenil-dioxlormetan (TXMFDXM) iştirakı ilə sürətlənir. Təcrübə üçün SKN-40 əsasında Cədvəl 3.1. tərkibli kompozitlər hazırlanmış və 100-500 kQr dozalarda şüalandırılmışdır.

Cədvəl 3.1.

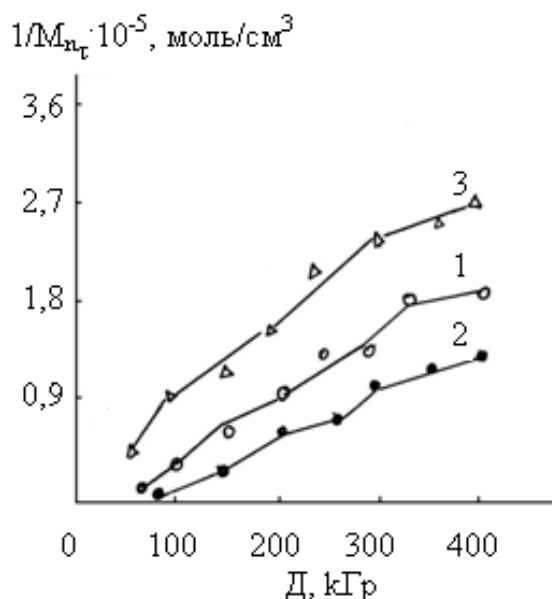
Tədqiq olunan sistemlərin tərkibi

Komponentlər	100 küt.h kauçuka görə		
	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3
SKN-40	100	100	100
TXMFDXM	3.0	-	3.0
DXDEAST	-	2.5	2.5

Şəkil 3.4. –dən göründüyü kimi şüalanma zamanı SKN-40 molekulları, təklif edilən sensibiizatorlarla reaksiyaya gedir və dozanın yüksəlməsi ilə tikilmiş molekulların sayı hər iki sistemdə artır. 100 eV udulma enerjisinə görə tikilmələrin sayı (radiasiya kimyəvi çıxım) SKN-40- TXMFDXM sistemi üçün $G_{rkç} = 1.2$, SNK-40- DXDEAST sistemi üçün $G_{rkç} = 1.6$ təşkil edir. Öyrənilən binar sistemlərdə

DXDEAST-ın iştirakı ilə alınan sistemdə tikilmələrin sayı digər sistemə nisbətən daha çox olduğu müəyyən edilmişdir.

Bundan əlavə hər iki sensibiizatorun iştirakı ilə gedən radiasion vulkanlaşma prosesi öyrənilmişdir (Cədvəl 3.1., sistem 3). Şəkil 3.5. də verilən 3 əyrisinə əsasən demək olar ki, bütün dozalarda tikilmiş molekulaların SNK-40- DXDEAST-TXMFDXM sistemi üçün maksimumdur və 400kQr-də 2.7-ə bərabərdir.



Şəkil 3.5. Şüalanma dozəsindən asılı olaraq tikilmiş molekulaların sayının $1/M_{n_c}$ dəyişməsi: 1–sistem 1, 2–sistem 2, 3–sistem 3

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

Sensibilizatorun radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma zamanı sistemdə yaranan radikalların (ionların) sayını artırmaqla tikilmə reaksiyasının sürətlə getməsinə və yeni C-C əlaqələrinin yaranmasına zəmin yaradır. Yalnız bu tip rabitələrin hesabına tikilmiş vulkanizatların 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 fraqmentləri hesabına yeni labil əlaqələrin yaratması ehtimalını araşdırmaq üçün 300 və 500 kQr dozalarda şüalanmış qarışıqların toluolda ekstraksiyası aparılmışdır. Ekstraktda olan monomərə görə elastomərə tikilmiş monomerin miqdarını təyin etmək mümkün olmuşdur. Nəticələr cədvəl 3.2.-də verilmişdir.

Cədvəl 3.2.

Radiasiyanın təsirindən sonra SKN-40 əsaslı 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

Cədvəl 3.2. -dəki məlumatlardan belə nəticə çıxır ki, tədqiq olunan polifunksional monomerlər radiasiya təsirindən elastomer molekullarına bağlanır.

3.3. SKN-40 elastomerinin HXPK iştirakı ilə radiasiya üsulu ilə vulkanlaşma prosesinə malein turşusunun diallil efirinin (MTDE) tikici agent kimi təsiri

γ -şüalanmanın elastomerin quruluş və xüsusiyyətlərinə təsiri məsələsi son dərəcə vacibdir. Buna görə də əksər hallarda elastomer kompozisiyanın reseptini tərtib edərkən, tərkib-xüsusiyyət asılılığı nəzərə alınmalıdır.

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 radiation tikilmə prosesinə polifunksional monomer- malein turşusunun diallil efirinin (MTDE) təsiri öyrənilmişdir.

Cədvəl 3.4. də HXPK iştirakı ilə müxtəlif dozalarda şüalananan SKN-40 elastomerinin MTDE birləşməsinin qatılığından asılı olaraq xarakterik özlülüyünə $[\eta_{\text{xar}}]$ təsiri verilmişdir.

Cədvəl 3.4. SKN-40+HXPK qarışığının xarakterik özlülüyünə $[\eta_{\text{xar}}]$ şüalanma dozasının və MTDE qatılığının təsiri

Tərkib	MTDE-nin qatılığı, mol/kq	Şüalanma dozası, kQr			
		100	200	300	400
		Zol fraksiyanın xarakterik özlülüğü $[\eta_{\text{xar}}]$			
SKN-40+HXPK	0	1,5	0,93	0,84	0,64
SKN-40+HXPK+ MTDE	0,1	0,73	0,82	0,87	0,89
	0,25	0,81	0,86	0,89	0,94
	0,5	0,86	0,90	0,93	1,2
	1,0	0,89	0,92	1,2	1,4

Göstərilmişdir ki, radiasion vulkanlaşma zamanı istifadə olunan MTDE tikici agent rolu oynayır və dozanın artması ilə bütün sistemlərdə gel fraksiyanın miqdarı artır. Lakin, MTDE-nin iştirakı ilə olmadan alınmış vulkanizatlarda doza artdıqca xarakterik özlülük azalır.

Cədvəl 3.5.də, SKN-40+HXPK+ MTDE sistemində aşağı dozada (50 kQr) tikilmə praktik olaraq getmədiyi, 100 kQr doza ilə vulkanlaşmış kompozitdə gel fraksiyanın miqdarı 6% olduğu görünür. Şüalanma dozasının miqdarı artdıqca gel fraksiyanın miqdarı monoton olaraq qalxır və 400 kQr də 58%-ə çatır.

Cədvəl 3.5.

SKN-40 əsaslı sistemin gel fraksiyasına şüalanma dozasından asılılığı

Komponentlər (elastomerin 100 küt. hissəsinə görə)	Udulan doza, kQr				
	50	100	200	300	400
	Gel fraksiyanın miqdarı, %				
SKN-40-----100	—	5,0	28	52	58
HXPk-----2,5					
MTDE-----3,0					

3.4. Kiçik molekullu birləşmələr və metal oksidin iştirakı ilə alınmış SKN-40 əsaslı qarışıqın vulkanlaşma prosesinə γ -şüalanmanın təsiri

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. Prosesin mexanizmi haqqında ədəbiyyatda verilmiş məlumatlar çox müxtəlifdir. Bir çox tədqiqatçılar [] metal oksidlərinin aktivləşdirici təsirini, onların vulkanlaşma zamanı tikici agentdən ayrılan hidrogen xlorid molekulu ilə birləşmə əmələ gətirməsi ilə izah edir. Ayrılan hidrogen xlorid metal oksidi ilə reaksiyaya girərək tikilmə prosesi zamanı katalizator rolu oynayan metal xlorid əmələ gətirir. Lakin, qamma şüalarının təsiri ilə gedən vulkanlaşma zamanı oksidlərin rolu daha fərqli və mürəkkəbdir. Beləki, oksidlərin polimerin nitril qrupu ilə reaksiyaya girdiyi ehtimal olunur və radiasiya-kimyəvi reaksiya zamanı aralıq məhsullar prosesə təsir edir. Müxtəlif növ metal oksidlərinin radiation təsir zamanı SKN-40 əsaslı elastomer qarışıqlarında rolunu araşdırmaq tədqiqat işində qarşıya qoyulan məsələlərdən idi. Bu məqsədlə qadağan olunmuş zonalarına görə fərqləndiyi üçün HCl molekulu ilə müxtəlif sürətlə reaksiyaya daxil

olan ZnO, CuO, CaO və MgO oksidləri götürülmüş və tikilmə prosesinə təsiri müqayisə edilmişdir.

Cədvəl 3.6.

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

Xlor üzvi birləşmə 3 küt.h.	Metal oksid 5 küt. h.	Tikilmə proseninə 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

Alınan nəticələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, ZnO iştirakı ilə gedən plastikasiya və tikilmə prosesi daha az müddət ərzində baş verir. ZnO-in kompozitdə aktivator kimi rolunu araşdırmaq üçün SKN-40+HXPK+ZnO və SKN-40+HXPK kompozitləri tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 3.6.

Polifunksional birləşmələrin və ZnO iştirakı ilə alınmış radiasiyanın təsiri ilə alınmış vulkanizatlarda cərgəli əlaqələrin sayı (D= 500 kQr)

Cərgəli əlaqələrin sayı, $N_c \cdot 10^{-19}$, sm ³				
1	2	3	4	5
SKN-40-100 ZnO-5	SKN-40-100 MTDE-3 ZnO-5	SKN-40-100 DXDEAST-3 ZnO-5	SKN-40-100 TXMFDXM-3 ZnO-5	SKN-40 - 100 MTDE - 3,0 DXDEAST - 5,0 TXMFDXM - 3,0 ZnO- 5
2,1	7,6	5,1	6,8	12,6

Cədvəldən alınmış nəticələrdən görünür ki, radiasiyanın təsiri ilə gedən vulkanlaşma prosesinin sürəti, elastomerdə olan cərgəli əlaqələrin sayına əsasən müəyyən olunur.

Bundan əlavə TXMFDXM və DXDEAST birləşmələrinin iştirakı ilə, müxtəlif dozaların təsiri ilə şüalanmış SKN-40 əsaslı kompozitlərin ümumi və birləşmiş xlorun miqdarı və 1cərgəli əlaqənin əmələ gəlməsində iştirak edən 1 molekul DXDEAST və ya TXMFDXM birləşməsinin sayı tədqiq olunmuşdur.

Cədvəl 3.5. də verilmiş qiymətlərə əsasən demək olar ki, hər iki kompozitdə dozanın artması ilə ümumi xlorun miqdarı aşağı düşür, lakin birləşmiş halda olan xlorun miqdarı artır. Həmçinin, $ZnCl_2$ əmələ gəlməsində iştirak edən xlor molekullarının da sayı artır. Bu nəticəyə əsasən onu demək olar ki, eyni vaxtda həm DXDEAST və TXMFDXM molekullarından xlor ayrılır və ZnO ilə reaksiyaya daxil olaraq $ZnCl_2$ əmələ gətirir. Eyni vaxtda kiçik molekullu monomerlər elastomer zəncirinə birləşir. Bu zaman cərgəli əlaqələrin qatılığı artır, lakin 1 cərgəli əlaqəyə düşən monomer molekulunun sayı dozanın artması ilə azalır. (cədv. 3.5).

Cədvəl 3.5.

DXDEAST və TXMFDXM iştirakı ilə radiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşmış
SKN-40 əsaslı kvazisistemlərin kimyəvi tərkib və quruluş xassələrinə ZnO təsiri

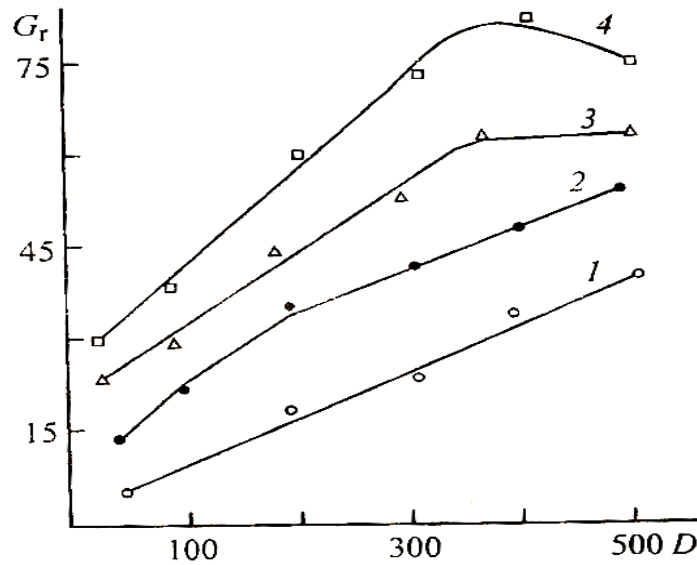
Xlor-üzvi birləşmə (elastomerin 100 kütl.h.görə)	Doza, kQr	Nümunədə xlorun miqdarı, %			Cərgəli əlaqələnin sayı, $N_c \cdot 10^{-19}$, sm^3	Bir cərgəli əlaqəyə düşən DXDEAST və TXMFDXM molekullarının sayı, $1/M_n$
		ümumi	birləşmiş	ZnCl_2 tərkibində		
SKN-40-100	300	71,3	13,8	3,6	3,6	2,6
DXDEAST-3,0	500	63,2	29,7	8,4	5,1	1,6
ZnO-5,0						
SKN-40-100	300	92,3	12,4	4,7	4,7	2,9
TXMFDXM -3,0	500	81,5	35,8	13,8	6,8	2,1
ZnO-5,0						

Ancaq burada qeyd edilməlidir ki, istifadə etdiyimiz və ədəbiyyatda da adətən istifadə olunan bu parametrin hesablanması üsulu kifayət qədər aydın nəticələr əldə etməyə imkan vermir. Həqiqətən, hesablamalar apararkən, xlorun birləşmələrdən ayrılandan sonra alınmış fraqmentlərin molekulyar çəkisi, bütövlükdə molekulun çəkisindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqləndiyini nəzərə alınmayıb.

Əlavə olaraq, molekullar hər biri elastomerlə qarşılıqlı təsir edə bilən iki hissəyə parçalana bilər və bu da hesablamada nəzərə alınmır. Bu səbəblərə görə "cərgəli əlaqəyə düşən monomer molekullarının sayı" parametrinin dəyəri əhəmiyyətli dərəcədə aşağı qiymətləndirilə bilər.

Maksimum dozada (500 kGy) gəldə həll olmayan fraksiyanın miqdarı 60-70%-dir. (Şəkil 3.8).

Tikilmiş elastomerlərin xüsusiyyətlərindən biri də molekulyar çəkilərinin yüksək olmasıdır ki, bu da elastomerlərin qeyri -adi və qiymətli xüsusiyyətlərinə səbəb olur. Bundan əlavə, strukturlaşdırılmış elastomer müxtəlif uzunluqlu makromolekullardan ibarətdir, başqa sözlə, molekulyar çəkiddə heterogendir.



Şəkil 3.8. SKN-40 əsaslı şüalanmış nümunələrdə gəlin G_r (%) əmələ gəlməsinə dozanın təsiri

- 1- SKN-40;**
- 2- SKN-40 + DXDEAST + ZnO;**
- 3- SKN-40 + TXMFDXM + ZnO;**
- 4- SKN-40 + MTDE+ ZnO.**

Bir elastomerin texnoloji xüsusiyyətlərinin əhəmiyyətli bir göstəricisi VR-2 viskozimetrində təyin olunan Muniyə görə özlülük və digər reoloji xassələridir. Elastomerik qarışıqların vaxtından əvvəl tikilmə xüsusiyyətinin müəyyən edilməsi, nümunənin ilkin özlülüynün 5 dəfə artdığı müddətə əsaslanmışdır.

Vaxtından əvvəl tikilmə xüsusiyyəti aşağıdakılarla xarakterizə olunur:

a) ilkin vulkanlaşma müddəti τ_5 , nümunənin özlülüynün ilkin özlülükdən 3 dəfə üstələdiyi müddət

b) Vulkanlaşma və ya tikilmə sürəti, $\tau_{35}-\tau_5$ fərqi ilə təyin olunur və burada τ_c nümunənin özlülüynün ilkin özlülükdən 35 dəfə üstələdiyi müddətdir. τ_5 və $\tau_{35}-\tau_5$ qiymətlər ən azı iki nümunə üçün təkrar analiz aparılaraq orta qiymət götürülür.

Cədvəl 3.7. də göstərilən vulkanizat sistemlər vulkanlaşma parametrlərinin təyin etmək üçün reoloji analizlər aparılmışdır. Elastomer qarışığa əlavə edilən Aqidol (2,2-metilen-bis(4-metil-6-tretbutilfenol))termostabilizator və antioksidant xassəsinə malikdir. Rubraks markalı bitum tərkibli birləşmə isə vulkanizatın yumşalması üçündür.

Cədvəl 3.7.

Öyrənilən nümunələrin kimyəvi tərkibi

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

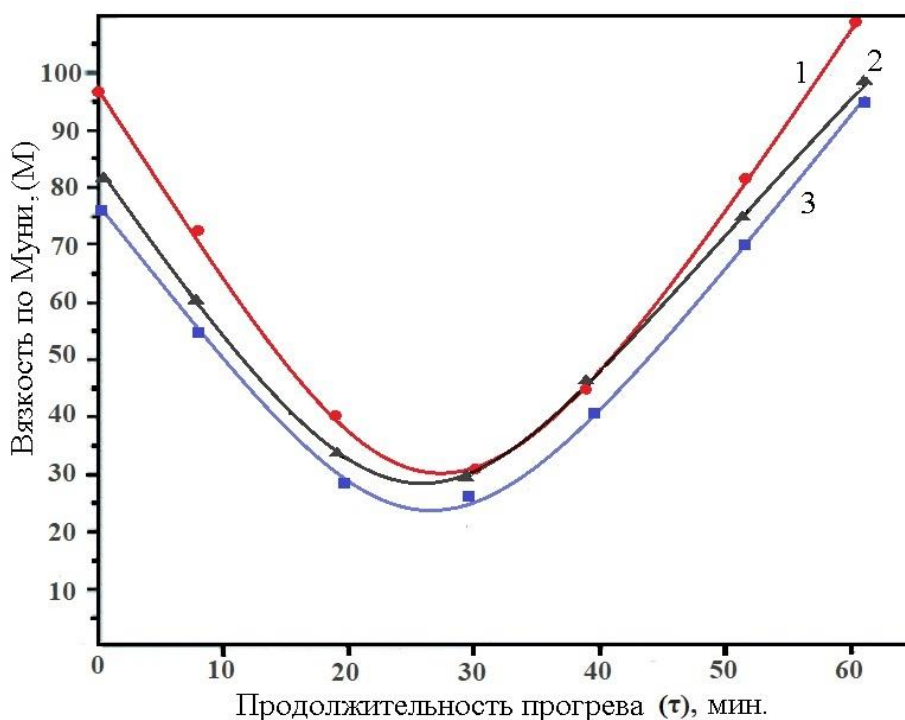
İstifadə olunan kiçik molekullu birləşmələrdən asılı olaraq vulkanizatların $\tau_{35}-\tau_5$ parametrinin qiymətləri cədvəl 3.6. da verilmişdir.

Cədvəl 3.6.

SKN-40 əsaslı vulkanizatın tikilmə parametrlərinə KMB-inin təsirinin Muni viskozimetrində təyini

Elastomer sistem	Tikilmənin başlama müddəti τ_5 , dəq.	Tikilmə müddəti $\tau_{35}-\tau_5$, мин.
Sistem-1	3.5	4.6
Sistem-2	4.5	5.7
Sistem-3	5.2	6.0

Şəkil 3.8.-də Muniyə görə özlülüyün qiymətlərinə əsasən demək olar ki, DXDEAST və TXMFDXM iştirakı ilə alınan sistemlər daha effektivdir.



Şək. 1. Muniyə görə elastomer qarışığının özlülüyünün dəyişməsinin zamandan asılılığı: 1. Sistem 1; 2. Sistem 2; 3. Sistem 3

Məlumdur ki, tikilmə prosesinə elastomerin kimyəvi tərlibi ilə yanaşı tikilmə şəraiti də birbaşa təsir edir. Bu məqsədlə temperaturun, radiasiyanın və termoradiasiyanın təsiri ilə alınmış vulkanizatlarda cərgəli və tikilmiş əlaqələrin miqdarı təyin edilmişdir (Cədvəl 3.7.). Cədvəldən göründüyü kimi istifadə olunan KMB-lər vulkanizatın tikilmə prosesinə təsiri tikilmə şəraitindən asılı olaraq fərqlidir.

Cədvəl 3.7.

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

Elastomer sistem	Vulkanlaşma tipi					
	Termiki (143°Cx40')		Radiasiya D=500 κΓp		Termoradiasiya 160°C x 5'+D=300 κΓp	
	Cərgəli əlaqələrin miqdarı, 1/M _{nt}	Tikilmiş əlaqələrin sayı, sm ³	Cərgəli əlaqələrin miqdarı, 1/M _{nt}	Tikilmiş əlaqələrin sayı, sm ³	Cərgəli əlaqələrin miqdarı, 1/M _{nt}	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

Tədbiq olunan monomerlərin qatılığından asılı olaraq vulkanizatın xassələri arasında maraqlı qanunana uyğunluq müəyyən olunmuşdur.

Ənənəvi kükürdlü vulkanlaşmadan fərqli olaraq, 3-4 küt.h. tikici agentin və 5 küt.h. ZnO sistemə daxil olması ilə tikilmə prosesinin müddəti artır. Həmçinin, KMB-nin qatılığını 3 küt.h.-dən 5 küt.h. ə qalxması ilə vulkanlaşma aktivliyi artır.

Lakin KMB-lərin qatılığının artması ilə peroksidli və radiasion vulkanizatlarda Muniyə görə özlülüyn dəyişməsi müşahidə olunmur. Tədqiqat işində vulkanlaşma üçün optimal tərkibli kvazi sistem hazırlanmış və müxtəlif üsulla alınmış vulkanizatlara müqayisə edilmişdir. (cədvəl 3.9)

Cədvəl 3.9.

SKN-40 əsaslı vulkanizatların xarakterik özlülüklərinin və tikilmə sürətinin vulkanlaşma şəraitindən asılı olaraq qiymətləri

Tərkib	Məlum	Təklif olunan			
		100 küt h. elastomer görə tərkib			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
SKN-40	100	100	100	100	100
MTDE	-	3,0	3,0	3,0	3,0
TXMFDXM	-	2,0	2,0	2,0	2,0
DXDEAST			2,0	2,0	2,0
Dikumile peroksidi	-	-	2,0	-	-
ZnO	5,0	5,0	5,0	4-5	5,0
MgO	-	2,0	-	2,0	-
Kükürd	2,0	-	-	-	-
Altaks	1,5	-	-	-	-
Aqidol					2,0
Rubraks					1,5
	Kükürdlü	Termiki	Peroksidli	Radiasion 500 kQr	Termo-radiasion(18 0°C×5'=400 kQr)
$[\eta_{\text{xar}}]$ benzolda 20°C	0,85	0,60	0,54	0,48	1,0
τ_5 – tikilmə prosesinin başlama müddəti, dəq.	3,1	3,7	3,0	2,5	3,6

Tikilmə sürətinə görə termiki və termoradiasion üsulla tikilmiş sistemlər daha aktivdirlər.

Zol-gel analiz nəticələrinə əsasən vulkanizatların quruluş parametrlərinin hesablanması polimer torunun statik quruluş nəzəriyyəsinə əsasən hesablanır və molekul zəncirinin fiziki vəziyyəti nəzərə alınmır.

Bu nəzəriyyəyə əsasən, torun quruluşu, elastomerin molekul çəkisindən, əmələ gələn düyünlərin funksionallığından və molekulların paylanmasından asılıdır. Zol-gel üsulu ilə kükürdün, XÜB, ZnO və peroksid tərkibli vulkanizatların quruluş parametrləri öyrənilmişdir. Cədvəl 3.10. da aktiv zəncirin miqdarının qatılığı termoradiasion və termiki vulkanizatlarda daha çoxdur. Radiasiyalı

nümunələrdə vəziyyət əksinədir. Beləki, fəza torunun qatılığı, peroksidli və digər vulkanizatlarda olduğundan azdır.

Cədvəl 3.11.

Ümumi zəncir torunun miqdarı ($1/M_c$) və tikilmiş molekulların sayının ($1/M_{nr}$) müxtəlif vulkanlaşma üsulları ilə alınmış SKN-40 əsaslı sistemlər üçün qiymətləri

Vulkanlaşma növü	Vulkanlaşma sistemi cədvəl 3.10.	$1/M_c \cdot 10$, mol/sm ⁻³	$1/M_{nr} \cdot 10^5$, mol/sm ⁻³
Kükürlü (məlum)	Sistem 1	6,8	5,0
Termiki	Sistem 2	6,1	4,2
Peroksidli (160°C×25')	Sistem 3	5,3	3,2
Radiasion (D=500 kQy)	Sistem 4	3,4	2,9
Termoradiasion (180°C×5'=400 kQy)	Sistem 5	8,9	6,7

3.5. SKN-40 əsaslı vulkanizatların radiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşmasına texniki karbonun təsiri

Elastomerlərin kiçik molekullu doldurucularla qarşılıqlı təsiri elastomerlərin radiasiya kimyası üçün aktual məsələdir. Beləki, təmiz polimer əsasında alınmış vulkanizatların istismar xassələri istehsalat tələblərinə cavab vermir.

Radiasiyanın təsiri ilə davamlı elastomer materiallar almaq üçün polimer qarışığına doldurucu kimi texniki karbon daxil edilir. İstifadə olunan TK-nun təbiəti və miqdarı, seçilmiş polimerin xüsusiyyətindən asılıdır.

Məlumdur ki [], TK istifadə olunmuş şüalanmış nümunələrdə vulkanizatın zəncir torunun sıxlığı, doldurucusuz analoquna nisbətən daha çoxdur.

İşdə, SKN-40 əsaslı radiasion vulkanizatların zəncir torunun quruluşu, statik tor quruluş nəzəriyyəsinə əsaslanaraq, zol-gel analiz metodu ilə təyin edilmişdir.

Tədqiqat işində, SKN-40 əsaslı elastomer qarışıqların doldurucu texniki karbonun iştirakı ilə radiasiyanın təsiri ilə alınmış vulkanizatların sabillik nəzəriyyəsinin qanunlarına əsaslanaraq sol-gel analizi metodundan istifadə etməklə fəza quruluş parametrlərinin öyrənilməsinin nəticələri təqdim edilmişdir.

Xüsusi səthin sahəsi ($75-85 \text{ m}^2/\text{g}$), yağ ədədi ($90-110 \text{ ml}/100 \text{ g}$) və s. parametrlər nəzərə alınmaqla doldurucu kimi soba üsulu ilə alınmış P324 (П324) markalı TK-nun seçilmişdir. SKN-40 əsaslı kompozit 500 kQr dozaya qədər şüalanmış qarışıqların tərkii 2,0 küt.h. MTDE, 3.0 küt.h. DXDEAST, 5.0 küt.h. ZnO və 50 küt.h. P324 C doldurucudan ibarətdir. P324, tərkibində olan və şüalanmış nümunələrin sol fraksiyalarının molekulyar kütləsinə təsir edə biləcək qarışıqların təmizlənməsi üçün 24 saat ərzində benzolda (50°C) ekstraksiya olunmuşdur.

Tətbiq olunan ekstraksiya üsulu, elastomer karbohidrogenini nəzərəcərpacaq destruksiya etmədən, şüalanmış nümunədən zol fraksiyasının tamamilə ayrılmasını təmin etdi. Ayrılan zol fraksiyasının molekulyar çəkisi xarakterik özlülülüyn miqdarına görə müəyyən edilmişdir.

Doldurucunun optimal qatılığının təyin etmək üçün P324 müxtəlif qatılıqlarda SKN-40 əsaslı elastomer kompozitə əlavə edilərək 500 kQr doza ilə şüalandırılmışdır və dolduruculu kompozitlərin quruluş parametrləri təyin edilmiş və cədvəl 3.12.də verilmişdir.

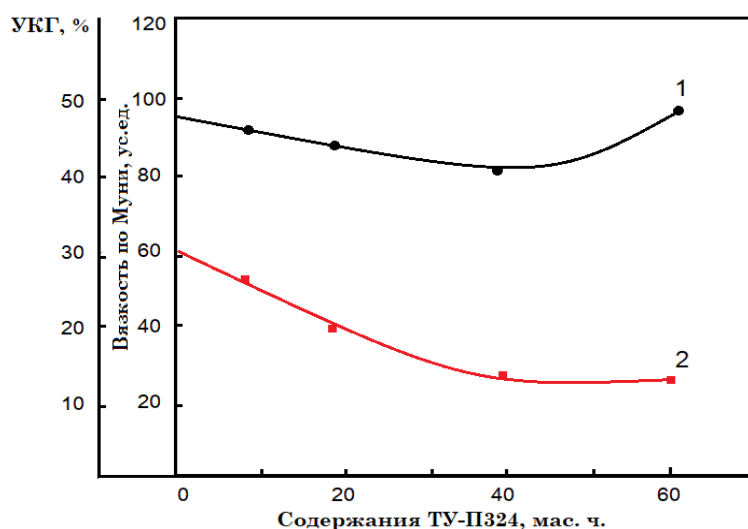
Cədvəl 3.12. -dən görünür ki, doldurucunun miqdarı artdıqca polimerin vahid həcminə düşən cərgəli əlaqələrin sayı azalır.

Cədvəl 3.12.

P324 texniki karbon dolduruculu SKN-40 əsaslı radiasion vulkanizatların əsas quruluş parametrləri

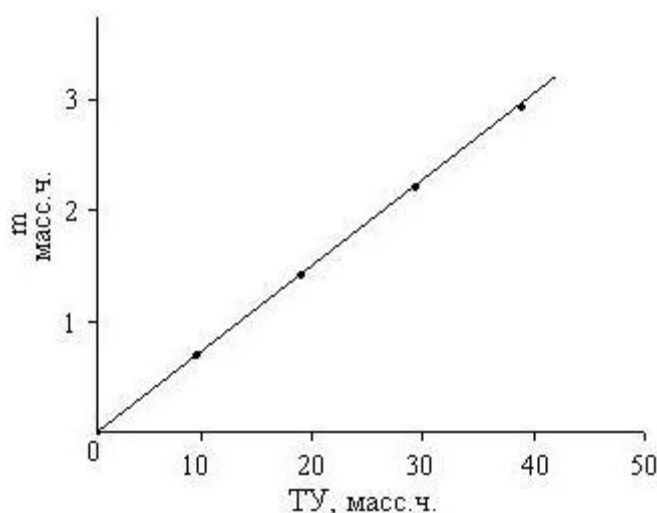
Texniki karbonun miqdarı, küt.h.	S, %	M_{nS}	$M_c^{-1} \times 10^5$, mol/sm ³	$M_{nT}^{-1} \times 10^5$ mol/sm ³
0	0,40	5140	18,0	1,21
10	0,46	5300	17,6	1,27
25	0,52	5780	16,2	1,25
35	0,54	6320	14,7	1,17
50	0,72	6900	12,3	1,13

Texniki karbonun qatılığının təsiri həmçinin vulkanlaşma şəraitindən asılı olaraq quruluş xassələrinə təsiri də öyrənilmişdir və karbon kauçuk gelin (KKG) miqdarı və qarışıqların özlülükləri həm termiki, həm də şüalanmış nümunələr üçün müqayisə edilmişdir. Araşdırmanın nəticələri göstərdi ki, SKN-40 əsaslı temperaturun və radiasiyanın təsiri ilə alınmış qarışıqlarda TK-nun təsiri fərqlidir. Termiki üsulla əldə edilən qarışıqlarda 500 kQr şüalanmış nümunələrdən fərqli olaraq həm KKG, həm də Muniyə görə özlülükləri artır. (Şəkil 3.11.).



Şəkil 3.11. Termiki (1) və şüalanmış (2) nümunələrin özlülüüyü və karbon kauçuk gelinin miqdarının TK miqdarından asılılığı

Termiki vulkanizatlar ilə müqayisədə TK iştirakında şüalanmış nümunələrdə özlülüyn azalmasının səbəblərindən biri texniki karbonun daxilində karon molekulları arasında əlaqələrinin zəif olması ilə izah oluna bilər [11]. Bundan əlavə aktivator kimi istifadə olunan ZnO in də davamlı C-C əlaqələrinin yaranmasına mənfi təsiri ola bilər. Həmçinin, kiçik molekullu monomerlərin iştirakı ilə SKN-40 əsaslı doldurulmuş elastomer qarışıqların radiolizi zamanı, şüanın təsiri ilə doldurucu hissəciklərin ətrafında yaranmış elastomer təbəqələrin və matris daxilində daha zəif tikilmə getmiş hissələrdə qeyri homogen paylanma baş verir ki [], bu da polimerin tikilmə xassələrinə mənfi təsir göstərir və nəticədə qarışıqların özlülüynün azalmasına səbəb olur. Şəkil 3.12. də şüalanmış doldurucu (50 küt.h.) SKN-40 əsaslı qarışıqlar üçün KMB olan DXDEAST-in qatılığından asılı olaraq istifadə olunan TK-nun optimal miqdarı verilmişdir.



Şək. 3.12. DXDEAST-in qatılığından asılı olaraq istifadə olunan TK-nun optimal miqdarı

TK -nün iştirakı ilə elastomerin quruluşundakı dəyişikliklər elastomerin plasto-elastik xüsusiyyətlərinə də təsir göstərir. Elastomerin plasto-elastik və mexaniki xüsusiyyətləri qarışıqların quruluş xüsusiyyətlərindən asılı olaraq dəyişir.

Vulkanizatların fiziki və mexaniki tədqiqatlarının nəticələri göstərdi ki, TK -nin elastomerik qarışığa daxil edilməsi termiki vulkanizatların möhkəmlik xassəsinin əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olur (Cədvəl 3.12.).

Cədvəl 3.12.

**SKN-40 əsasında doldurulmuş vulkanizatların fiziki və mexaniki
xüsusiyyətlərinə temperatur və radiasiya 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
İstilik yaşlanma 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

İncə quruluşlu texniki karbonun tətbiqi ilə şüalanmış vulkanizatların möhkəmlikhəddi əhəmiyyətli dərəcədə artır və temperatur köhnəlməsinə qarşı yaşlanmasına qarşı müqavimət yüksəlir. Cədvəl 3.12. də TK ilə dolu SKN-40 əsasında şüalanmış vulkanizatların analiz nəticələri təqdim edimişdir. Radiasiya dozasının (500 kGy -ə qədər) artması ilə möhkəmlik həddinin monotonik olaraq artdığı aşkar edildi. Daha yükək (600 kGy) dozada elastomer elastikliyi itirmiş və uzanma 5% azalmışdır.

III FƏSİLDƏN ÇIXAN NƏTİCƏLƏR

Kiçik molekullu monomerlərin iştirakı ilə nitril-butadien elastomerinin radiolizi elastomerik qarışıqların xüsusiyyətlərinin məqsədli və kompleks şəkildə yaxşılaşdırılmasının təsirli yoludur.

Polimer zəncirlərə 2-3 hissədən ibarət ağırlıq. reaktiv funksional qruplar şüalanmış nümunələrin reoloji xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırmaq imkanı verir. Bu

vəziyyətdə, SKN-40-ın sink oksidi və texniki karbon ilə molekullararası qarşılıqlı təsirini məqsədli şəkildə təsir etmək mümkündür.

Tədqiqatın nəticələri praktiki olaraq tövsiyə olunan aşağı molekulyar çəkili monomerlərin (MTDE, TXMFDXM, DXDEAST, HXPK) qamma-şüalanmasına məruz qalması ilə SKN-40 elastomerinin quruluşuna müsbət təsir göstərdiyi göstərdi.

SKN-40-ın radiolizi üçün ən təsirli tikilmə və sensibilzator monomerlər malein turşusunun (DAEMA), 2-fenil-4,6-bis (trixlorometil) sim triazin (FTXMST) və 2,4- dialil efiridir. dixloro 6- dietilamino simm triazin (DXDEAST) hesab olunur.

Zol-gel analizi ilə, SKN-40-ın KMB-lərin iştirakı ilə radiolizinin molekuldakı ümumi doymamışlığın artmasına və radiasiya təsiri ilə tikilmə prosesnin artması müəyyən olunur.

Sink oksidin tətbiqinin SKN-40 əsaslı elastomer qarışıqların vulknalaşma sürətinə nəzərəcarpacaq dərəcədə təsir göstərdiyi və sink oksidin tətbiqinin tikilmiş əlaqələrin sayının artmasına səbəb olduğu göstərilmişdir.

Texniki karbonun P324 (soba) tətbiqi, özlülüyn artmasına və SKN-40- əsasında şüalanmış nümunələrinin fəza quruluş parametrlərinin dəyişməsinə səbəb olduğu göstərilmişdir. Beləliklə, əldə edilən məlumatlar, SKN-40 əsaslı elastomerinin radiolizi zamanı KMB-in radiasiya-kimyəvi proseslərdə təsirli cərgəli əlaqələrin artmasına təsir etməsini düşünməyə imkan verir.

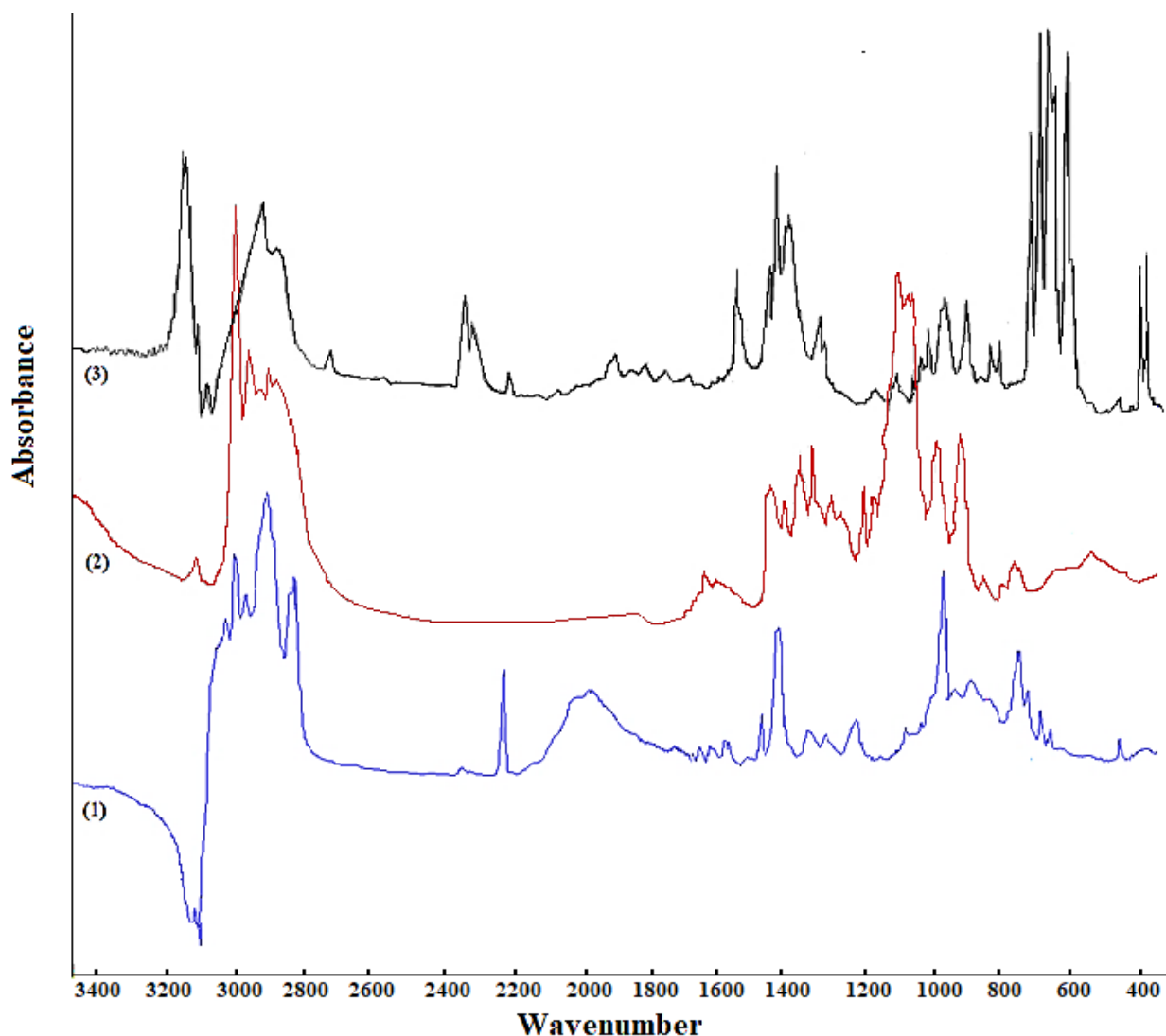
IV FƏSİL

BNK – HXPk – ZnO VƏ BNK – HXPk – DMFM – ZnO POLİMER SİSTEMLƏRİNDƏ STRUKTUR DƏYİŞİKLƏRİN TƏDQIQI

4.1. Furiye İnfraqırmızı spektroskopiya üsulu ilə BNK və HXPk-ın kimyəvi qarşılıqlı əlaqəsinin öyrənilməsi

BNK + HXPk sisteminin İnfraqırmızı spektrinin təhlili göstərir ki, vulkanizatların iştirakı ilə bir sıra spektral dəyişiklər baş verir. (şək.). 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 İnfraqırmızı spektroskopiya ilə isbat edilməsi bir qədər çətinidir. Həmçinin burada 750 sm^{-1} intervalında C-Cl əlaqəsinin mövcudluğu açıq aydın sezilir [18]. Qeyd etmək vacibdir ki, DXDEAST molekulu özündə xlor atomu ehtiva etsə də, 1230 sm^{-1} intervalında signalın 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.[15] 2320 sm^{-1} intervalında olan sürüşmələrdə isə, $\text{-C}\equiv\text{N}$ qrupunun və metal oksidlərinin mürəkkəb quruluşunu təsvir edən [20] 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.



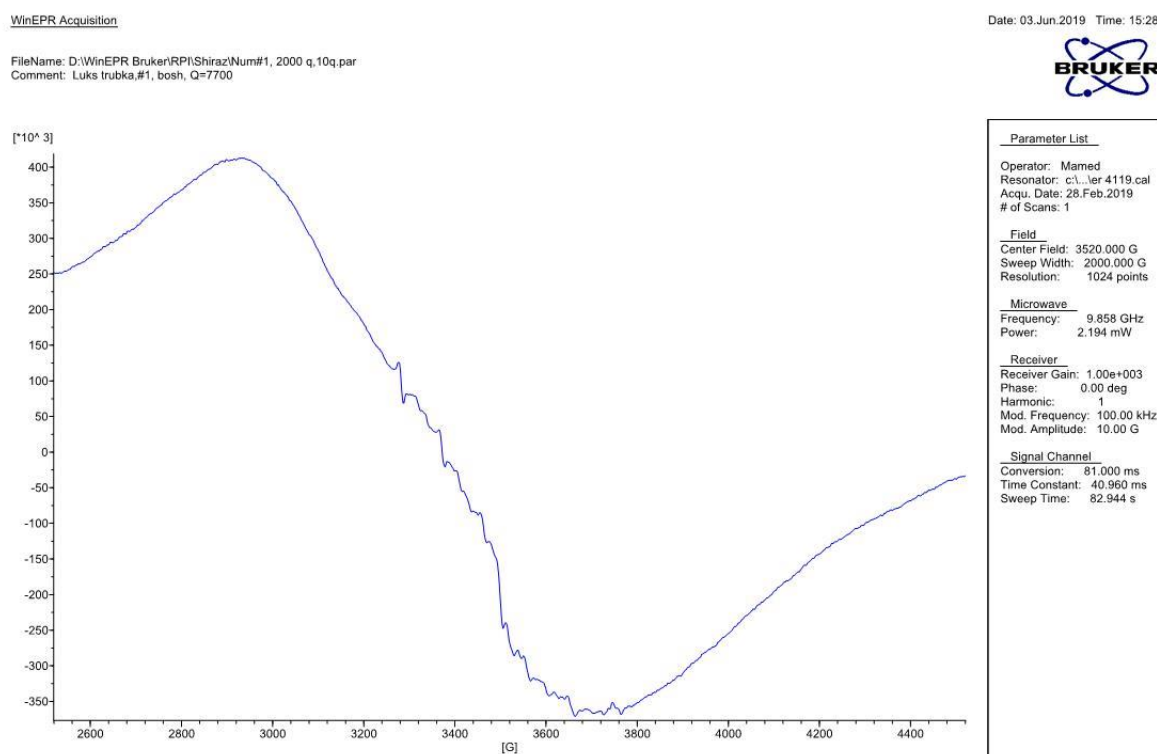
Şək. 4.1. Tədqiq edilən kompozitlərin FTİR spektrləri: BNK (1),
BNK + DXDEAST (2), BNK + DMFM (3)

4.2. Elektron-Paramaqnit-Rezonans (EPR) spektroskopiya metodu ilə polimer materialında radikal tikilmə prosesinin öyrənilməsi

Tədqiqat obyektı polimer olduğu üçün, bu nümunələrdə radikalların əmələ gəlib-gəlməməsi, əmələ gələn radikalların əmələgəlmə mexanizmi bu tədqiqat işində mühüm aspektlərdən sayılır. Bildiyimiz kimi, Elektron Paramaqnit Rezonans (EPR) və ya Elektron Spin Rezonans spektroskopiyası adlanan bu metod cütləşməmiş elektronlara malik olan maddələr üçün nəzərdə tutulub. Elmdə Elektron Paramaqnit Resonans metodunun analoqu olaraq Nüvə Maqnit

Rezonans spektroskopiya metodu göstərilə bilər, lakin bu metodda həyəcanlanan spinlər atom nüvəsi əvəzinə elektronların spinləridir və tədqiqatlar bu prinsipə əsaslanaraq aparılır.

Bu dissertasiya çərçivəsində aparılan tədqiqatlar zamanı müxtəlif nümunələrin EPR analizləri aparılmışdır. Nümunələr 1 qram kütləsində, bərk material halında, otaq temperaturunda və azotsuz adi mühitdə analiz edilmişdir.



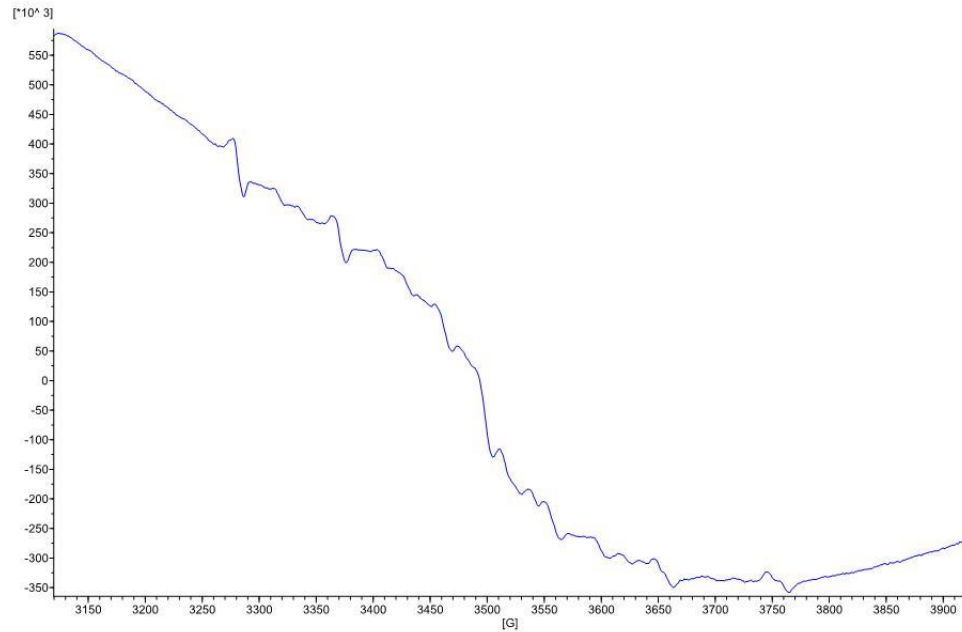
Şək. 4.2. Tədqiq edilən kompozitin şüalanmamış halda EPR spektri

Bu nümunədə bir neçə nümunənin şüalanmamış 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.

WinEPR Acquisition

Date: 03.Jun.2019 Time: 15:29

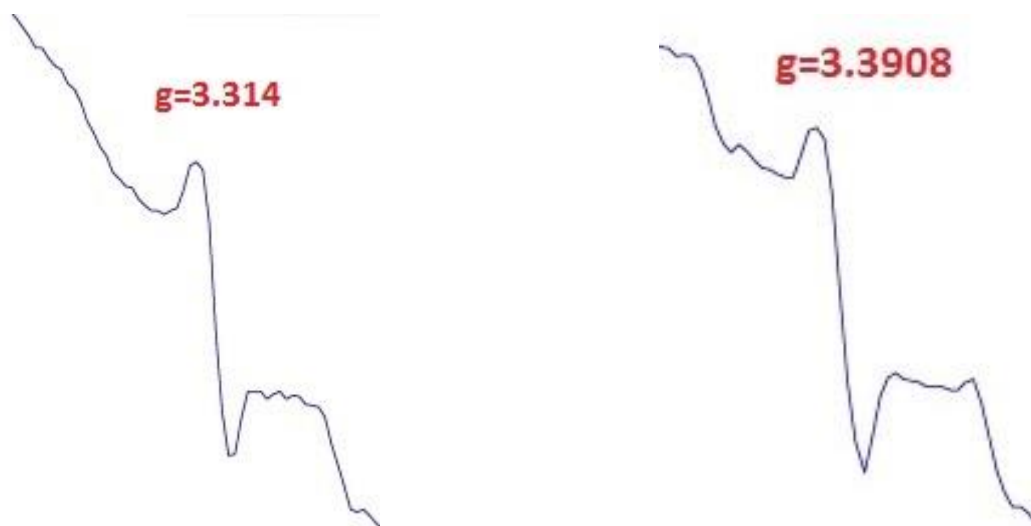
FileName: D:\WinEPR Bruker\RP1\Shiraz\Num#2, 800 q,10q.par
 Comment: Luks trubka,#1, bosh, Q=7700



Parameter List	
Operator:	Mamed
Resonator:	c1...er 4119.cal
Acq. Date:	28.Feb.2019
# of Scans:	1
Field	
Center Field:	3520.000 G
Sweep Width:	800.000 G
Resolution:	1024 points
Microwave	
Frequency:	9.860 GHz
Power:	2.212 mW
Receiver	
Receiver Gain:	1.00e+003
Phase:	0.00 deg
Harmonic:	1
Mod. Frequency:	100.00 kHz
Mod. Amplitude:	10.00 G
Signal Channel	
Conversion:	81.000 ms
Time Constant:	40.960 ms
Sweep Time:	62.944 s

Şək. 4.2. Tədqiq edilən kompozitin şüalanmış halda EPR spektri

Burada isə 100 KQr şüalanmış BNK + DXDEAST kompozitinin EPR spektri göstərilmişdir. Şəkildən də görüldüyü kimi, şüalanmadan sonra iki radikalın meydana çıxdığı açıq-aydın görülür.



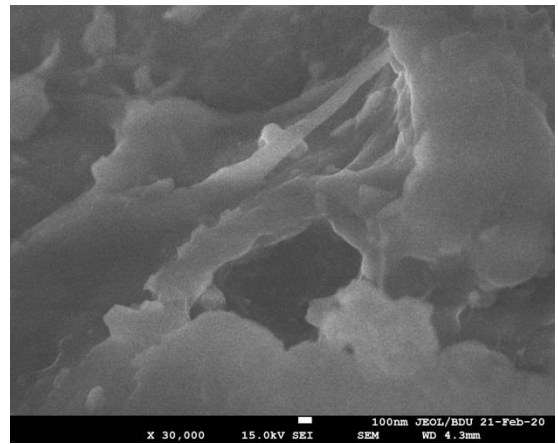
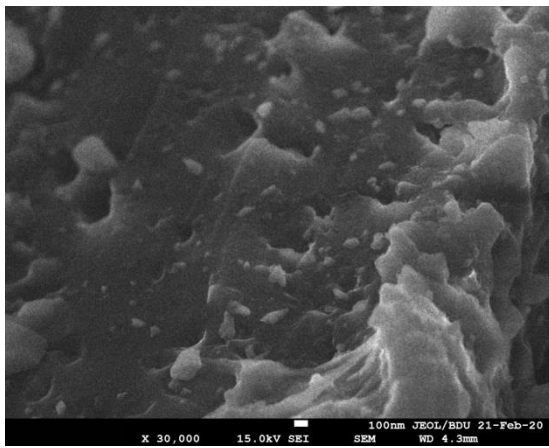
Şək. 4.3. Şüalanmış nümunələrdə əmələ gələn radikalların EPR spektri

Bu spektrlərə əsasən söyləmək olar ki, şüalanma nəticəsində elektron mərkəzləri yaranmışdır. Əmələ gəlmiş radikalların g faktorları müvafiq olaraq $g=3.314$ və $g=3.3908$ qiymətlərini almışdır. Həmçinin hər iki radikal üçün $\Delta H=774$ Gs və $\Delta H=783$ Gs qeydə alınmışdır. Bundan əlavə, alınan nümunələrdə cüzi miqdarda Mn^{2+} radikallarına da rast gəlinir ki, bunun da səbəbi kimi vərdənədə qarışdırılaraq nümunənin alınması prosesi zamanı çirklənmənin olması başa düşülür. Digər spektral analiz metodlarında analiz olunan nümunələrdə bu spektrə, yəni Mn^{2+} radikalına rast gəlinməməsi, çirklənmənin ilkin xammalda olmadığını isbat edir. Spektrlərdə olan piklərdən də göründüyü kimi, birinci pik C-Cl, ikinci pik isə C-N rabitəsini və ya ikiqar C-C rabitəsinin qırıldığını göstərir.

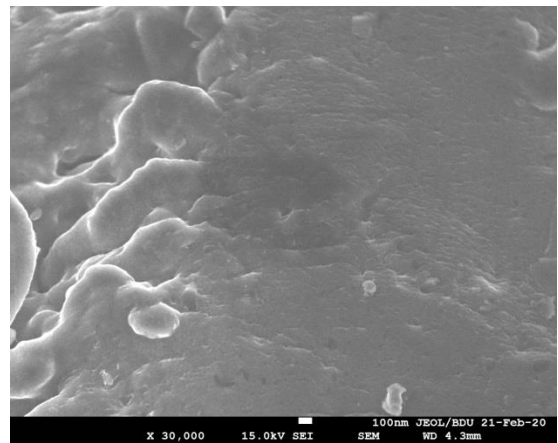
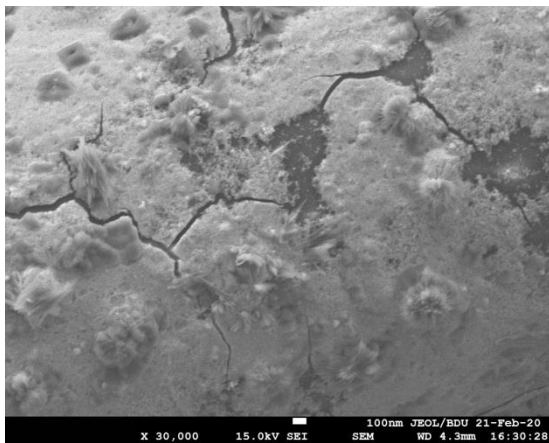
Həmçinin, şüalanmamış nümunənin EPR spektrlərində olan piklərin g faktorunun müvafiq olaraq $g=2.091$ və $g=2.108$ olması və şüalanma zamanı g faktorların əhəmiyyətli dərəcədə artması reaksiyanın baş verdiyini, başqa sözlə desək, tikilmənin həyata keçdiyini deməyə əsas verir.

4.3. Skanedici Elektron Mikroskop (SEM) vasitəsilə materialın daxili struktrunun və EDS metodu ilə element analizinin təhlili

Bildiyimiz kimi, Skanedici Elektron Mikroskop (SEM) vasitəsilə cisimlərin fokuslanmış elektron şüalanması ilə səthində baş verən fiziki-kimyəvi dəyişiklər öyrənilir. Dissertasiya işində texniki karbonlu və texniki karbonsuz səthdə gedən proseslər SEM vasitəsilə öyrənilmişdir.



Şəkil 4.3.1. Texniki karbonsuz hazırlanmış nümunələr



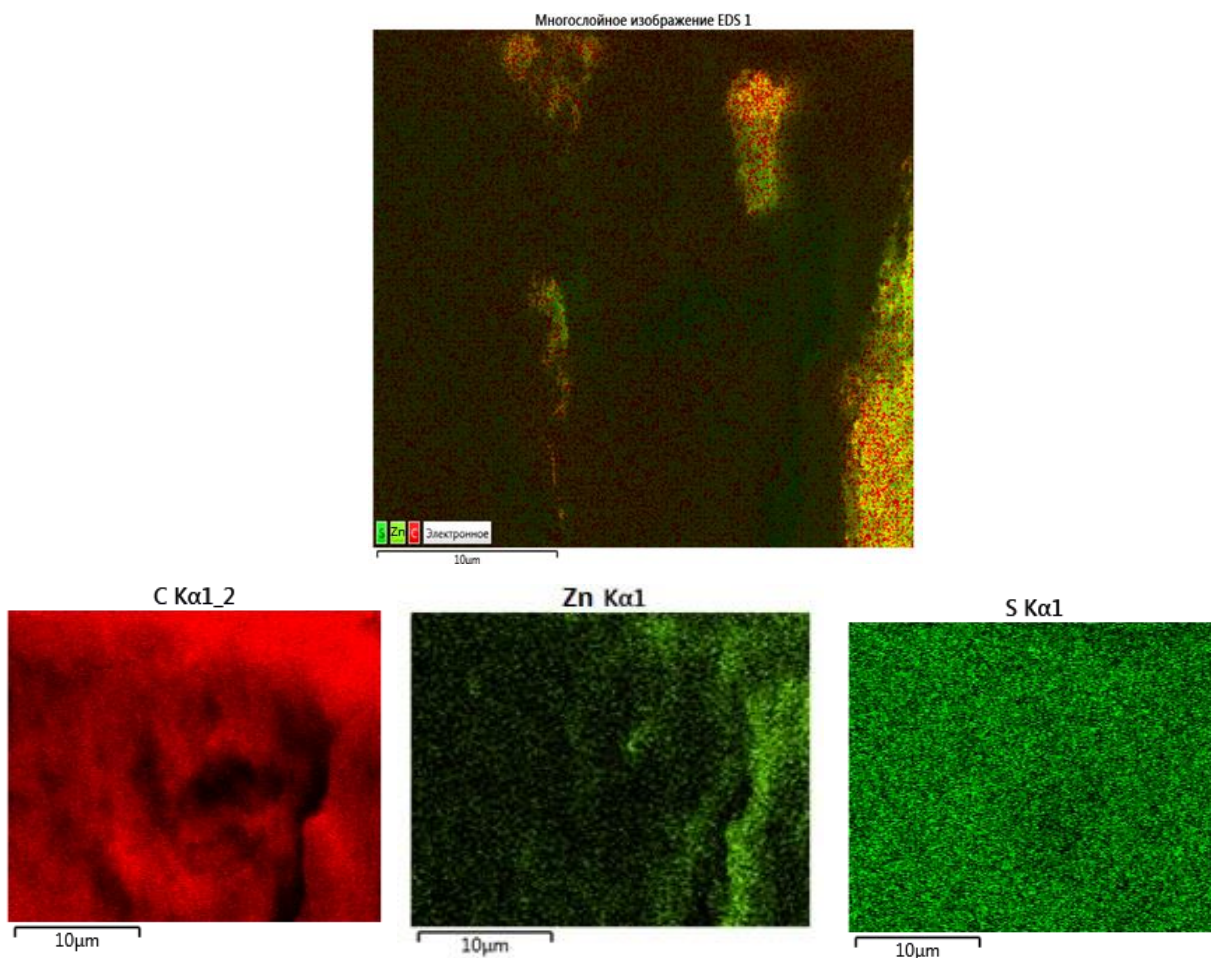
Şəkil 4.3.2. Texniki karbonla hazırlanmış nümunələr

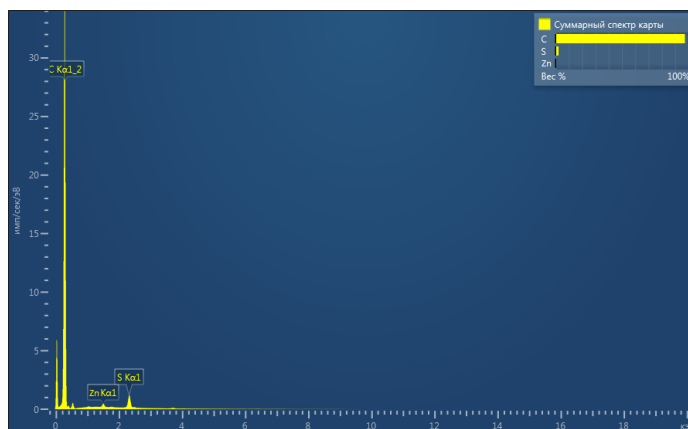
Nümunələr SEM JEOL JSM-7610F Schottky Field Emission Skanedici Elektron mikroskopunda çəkilib. Hər bir nümunədən 5 (beş) müxtəlif hissələrdən 30000 (otuz min) dəfə böyüdülməklə analizlər aparılıb. 100 nm ölçülərdə ştrixlər

müqayisə üçün şəkillərdə göstərilib.

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 xaotik olduğu da göz qabağındadır. Lakin, bunun əksi olaraq, texniki karbon iştirakı ilə gedən vulkanlaşma məhsullarında səthlərdə xaotik kənarçıxmalar gözə dəymir. Həmçinin texniki karbonla əldə olunmuş nümunələrdə səthlərdə nahamarlıqlar yoxdur, səthlərdə strukturlaşma və nizam nəzərə çarpır. Texniki karbonla alınan nümunələrdə səthlərdə təqribən 100nm-dən daha ensiz ölçüdə cizgilər də görünür, bunlar da şüalanmanın təsiri ilə səthdə baş verən kimyəvi reaksiyalar ilə izah edilir.

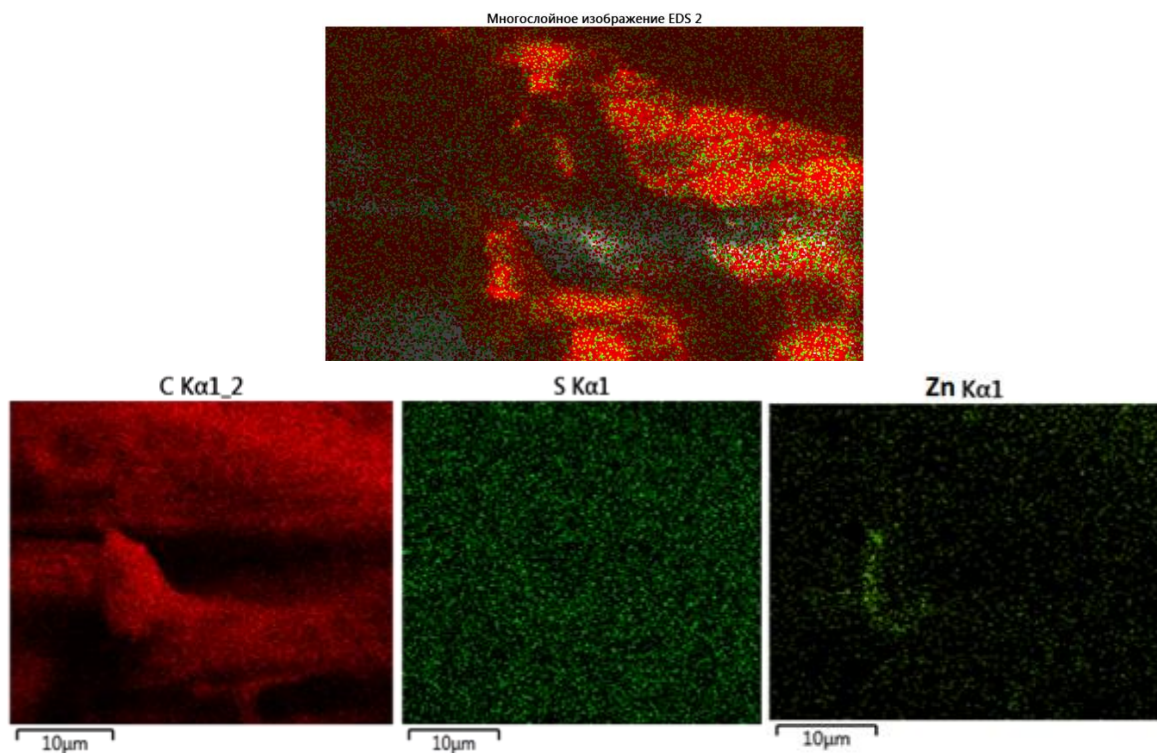
Nümunələr SEM cihazında EDXS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) Dispersiv Enerji Qamma Spektroskopiyası ilə öyrənilmişdir. Bu metodda da texniki karbonlu və karbonsuz nümunələr araşdırılmışdır.

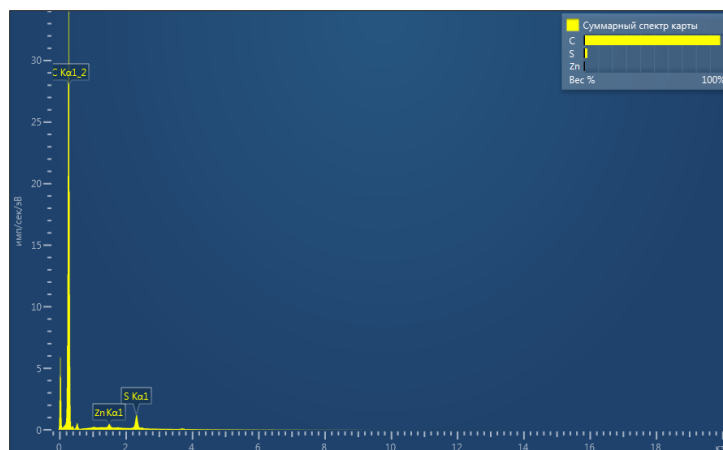




Şəkil. Texniki karbonsuz nümunələrin EDXS göstəriciləri

Analiz nəticələrindən görünür ki, nümunələr özlərində əsasən C (karbon), Al (alüminium) və S (kükürd) elementlərini ehtiva edir. Ümumi fonun qırmızıya çalmaması nümunələrin texniki karbonsuz aparıldığının isbatıdır. Həmçinin, Zn Sink oksid (ZnO) və S kükürdün olduğunu göstərir. Kükürd olaraq isə Disulfoxlor benzol tikici agentindən istifadə edilmişdir ki, bu da EDXS analizlərində özünü biruzə verir. Müqayisə üçün texniki karbonun iştirakı ilə alınmış nümunələr üzərində aparılan analizləri də nəzərdən keçirək.





Şəkil. Texniki karbonlu nümunələrin EDXS göstəriciləri

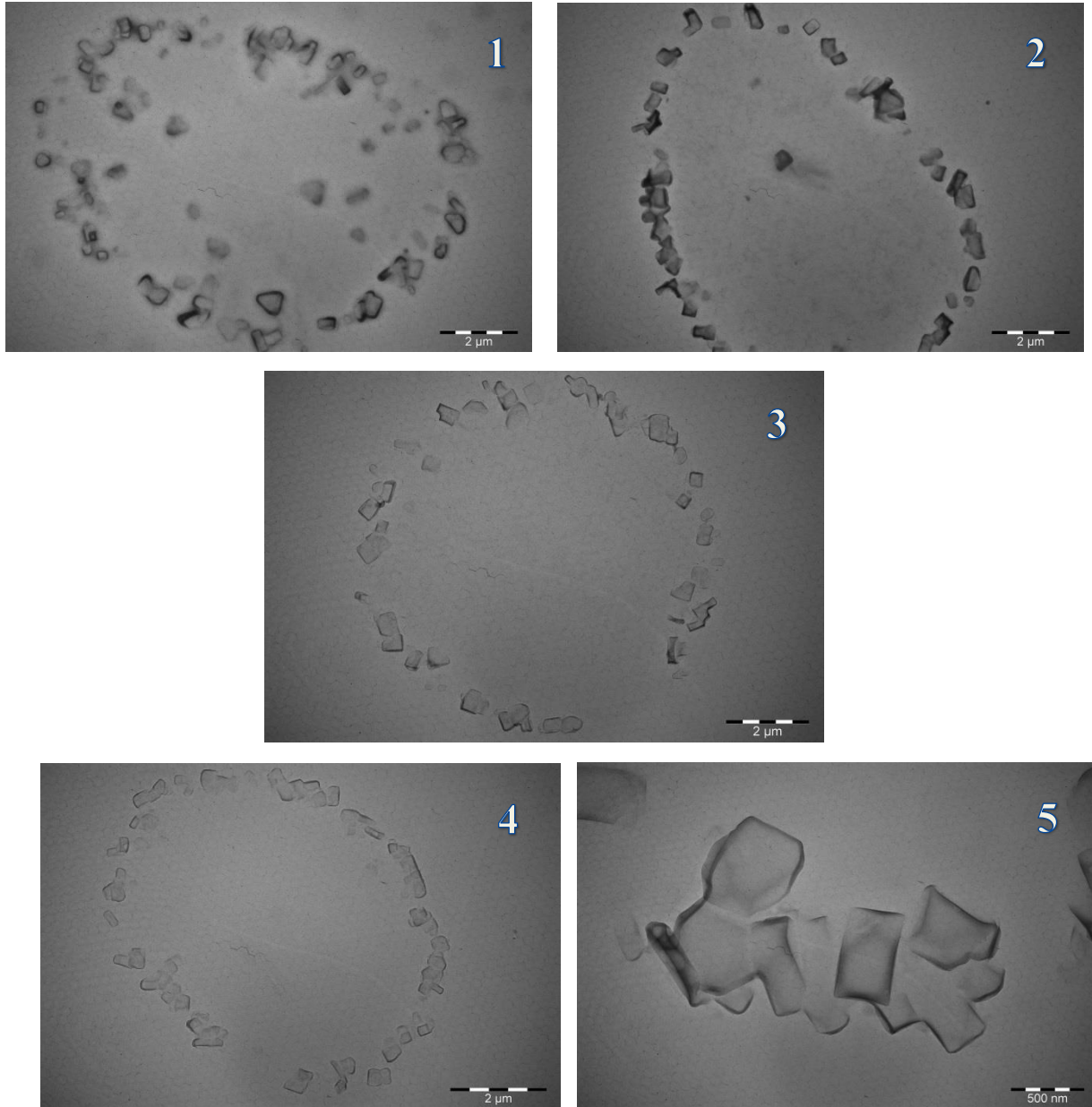
Gördüyümüz kimi, texniki karbonlu nümunələrdə fon əsasən qırmızı rəngdədir, bu da polimer zəncirində və aromatik üzvi tikici agentlərin tərkibində olan karbonlardan əlavə karbonun olmasını göstərir. Həmçinin bu analiz nəticələrində də disulfoxlor benzol birləşməsinin tərkibində olan sulfoxlor (SOCl_2) funksional qrupunun daxilində olan S (kükürd) atomunun olduğu açıq-aşkar görünür. ZnO hissəciklərinin daxilində olan Zn atomu da bu göstəricilərdə özünü biruzə verir.

Bundan əlavə, qeyd etmək lazımdır ki, texniki karbonlu nümunələrdə nəzərə çarpmayacaq qədər Ca (kalsium) atomunun olduğu da görsənir ki, bu da istifadə edilən texniki karbondə cüzi kontaminasiyanın olduğundan xəbər verir. Dəfələrlə edilən təcrübələrdən sonra bu qərara gəlinib ki, kontaminasiya texniki karbona görədir.

4.3.1. Transmissiyaedici Elektron Mikroskop ilə material daxilində metal oksidlərin paylanması araşdırılması

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.



Şəkil. Alınmış nümunələrin TEM analizləri

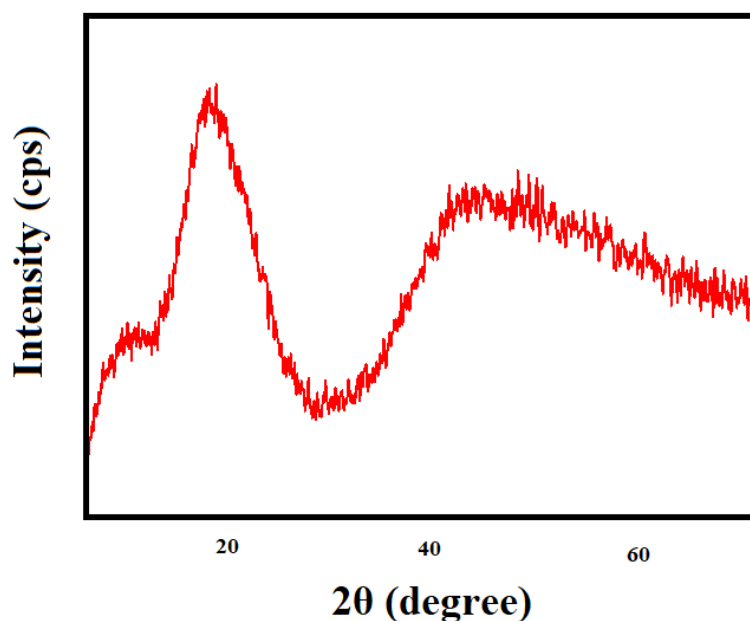
Analiz üçün müvafiq olaraq, şüalanmış, şüalanmamış, texniki karbonlu və texniki karbonsuz olmaqla dörd nümunə götürülmüşdür. TEM analizinin nəticələrindən də görünür ki, bütün nümunələrdə metal oksidləri müəyyən qanunauyğunluqla paylanmış və ovalvari strukturlar əmələ gətirmişdir. Nümunələrin təqribən 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.

4.4. Differensial Termiki Analiz (DTA) üsulu ilə termiki və radiasiya vulkanizatların kimyəvi çevrilmələrinin öyrənilməsi

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.

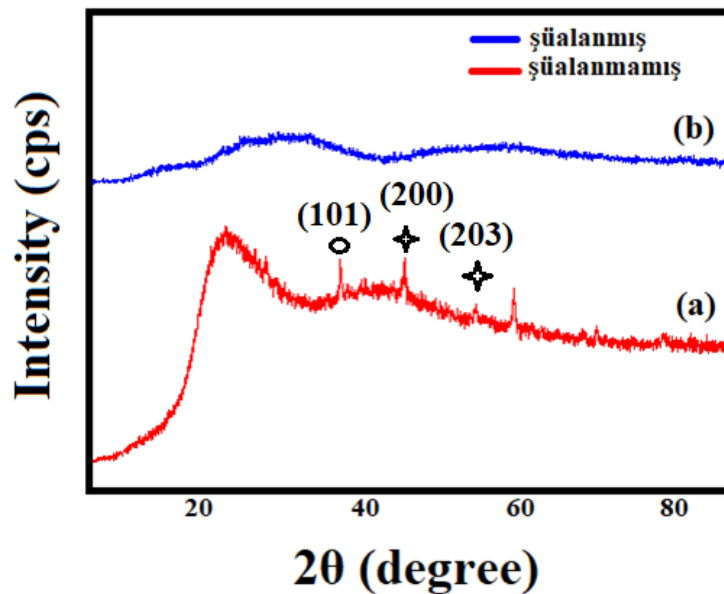
İlk öncə matris kimi götürülən butadien nitril kauçukunun stukturuna baxaq. Onun rentgen analizi şəkil 1-də verilmişdir.



Şək. 4.4.1. Butadien nitril kauçukunun rentgen difraktoqramları

Şəkildən 4.4.1.-in difraksiya mənzərəsindən BNK $2\theta=20^\circ$ intervalında xarakterik amorf quruluşa malikdir geniş piklə müşahidə olunur. Burada hər hansı kristallik quruluş mövcud deyil.

Mexaniki qarışdırma və termiki presləmə üsulu ilə əldə olunmuş BNK+ZnO+DMFM+rubraks kompozitinin və bu kompozitin şüalanmasından əldə olunan nümunənin rentgen difraktoqramları şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 4.4.2. Şüalanmadan əvvəl və sonra BNK+ZnO+DMFM+rubraks kompozitinin rentgen difraktometrləri. a) şüalanmamış, b) şüalanmamış

Şəkil 2.a-da şüalanmamış BNK+ZnO+DMFM+rubraks kompozitinin difraktoqramı verilmişdir. Burada $2\theta=36.7^\circ$ -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.

Bu nümunələrin şüalanmasından əldə olunan nümunələrin rentgen difraktoqramları şəkil 4.4.2.b-də verilmişdir. Şüalanmanın təsiri nəticəsində isə burada yaranan kristalloqrafik quruluş nisbətən dağılmış və amorf quruluş meydana gəlmişdir.

Əldə olunan rentgen nəticələrinə əsasən burada əmələ gələn nanohissəciklərin ölçüləri rentgen nəticələrinə əsasən təyin etmək mümkündür. Bu zaman Debay-Şerer düsturundan istifadə olunur.

$$D=k\lambda/\beta \cos \theta$$

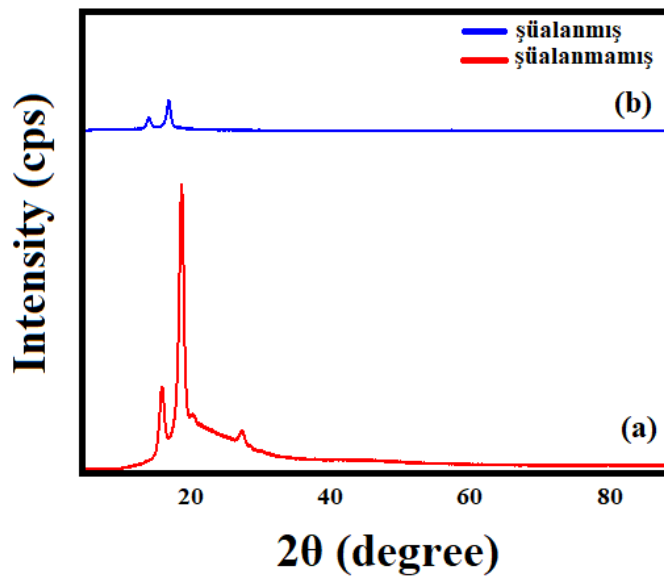
Burada, λ rentgen şüasının dalğa uzunluğudur ($\text{CuK}\alpha$ şüalanması üçün 1,54056 Å), β difraksiya zirvəsinin yarımənisi, θ difraksiya bucağı, k isə sabitdir (0,94).

Şüalanmamış BNK+ZnO+DMFM+rubraks kompozitinin hissəcik ölçüləri 785.5 nm, şüalanmış BNK+ZnO+DMFM+rubraks kompozitinin hissəcik ölçülərinin isə 11.9 nm olduğu təyin edilmişdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, termiki emaldan sonra polimerin tərkibində dəyişikliklər baş verir. Yəni amorf haldan kristallik stuktura keçə bilir. Bu da temperaturun təsirindən polimerin tərkibində baş verən dəyişikliklər ilə izah oluna bilər. Ümumimiyyətlə, məlumdur ki, tikilmə zamanı yeni C-C rabitələri yaranması hesabına stuktur parametrləri dəyişir. Amorf halda olan BNK Bu fakt da özünü rentgen nəticələrində göstərir. Belə ki, BNK-ın daxilində termiki emaldan sonra heksaqonal fazada formalaşan nanohissəklər meydana gəlmişdir.

Şəkil 4.4.3.-də termiki emal olunmuş və şüalanmış BNK+ZnO+DMFM+Rubraks+texniki karbon kompozitinin rentgen difraktoqramları verilmişdir. Termiki emal nəticəsində şüalanmamış BNK+ZnO+DMFM+Rubraks+texniki karbon (şəkil 3.a) kompozitinin daxilində yenidən kristallaşma baş verdiyindən bu birləşmə amorf fazadan heksaqonal fazaya keçmişdir. Bu isə özünü təxminən $2\theta=19-20^\circ$ intervalında göstərir. Bu kompozitin şüalanması nəticəsində əldə olunan kompozitlərin rentgen difraktoqramında (şəkil 3.b) isə bu piklərin əhəmiyyətli dərəcədə zəiflədiyini müşahidə etmək olur. Vizual olaraq müşahidə olunan bəzi piklərin itməsi şüalanmanın təsiri nəticəsində polimerin destruksiya olunduğunu təsdiqləyir.

Yuxarıda qeyd edilən Debay-Şerer düsturuna əsasən bu kompozitlərin daxilində formalaşan nanohissəciklərin ölçüləri də təyin edilmişdir. Belə ki,

BNK+ZnO+DMFM+Rubraks+texniki karbon (şəkil 4.4.3.a) kompozitinin Debay-Şerer düsturuna əsasən hesablanmış orta ölçüsü 123.5 nm təşkil edir.



Şəkil 4.4.3. Şüalanmadan əvvəl və sonra BNK+ZnO+DMFM+Rubraks+texniki karbon kompozitinin rentgen difraktometrləri. a) şüalanmamış, b) şüalanmamış

Şüalanmış BNK+ZnO+DMFM+Rubraks+texniki karbon kompozitinin daxilində formalaşan nanohissəciklərin orta ölçüsü isə 78.06 nm olaraq hesablanmışdır. Bu kəmiyyət bir daha şüalanmanın təsiri nəticəsində destruksiya prosesinin baş verdiyini təsdiqləyir.

Beləliklə, söyləyə bilərik ki, polimerlərin termiki emal nəticəsində tikilməsi ilə nisbətən kristallik quruluşlar əmələ gəlir. Yəni, burada polimerin tərkibinə daxil olan karbon zəncirləri həyəcanlanır və onlar arasında yenidən əlaqələr meydana gələrək kristallaşma prosesi baş verir. Şüalanmanın təsiri ilə baş verən tikilmələrdə isə əmələ gələn struktur nisbətən zəif kristallik quruluş və ya ümumiyyətlə amorf quruluş meydana gətirir.

4.5. IV FƏSİL ÜÇÜN NƏTİCƏLƏR

IV fəsil tədqiqat zamanı alınmış kompozit nümunələrin müasir spektroskopiya və xromatoqrafiya üsulları ilə tədqiq edilməsinə həsr edilmişdir.

İlk olaraq nümunələr İnfraqırmızı (İQ) spektroskopiya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Bu zaman İnfraqırmızı spektroskopiya metodu ilə reaksiya zamanı yaranan uyğun oblastlar və funksional qruplar aşkarlanmışdır. İnfraqırmızı spektroskopiya üsulu ilə isbat olunmuşdur ki, C-Cl-C və C-N rabitələri əmələ gəlmişdir, bu da radiasiya-kimyəvi üsulla tikilmə prosesinin getdiyini isbat edir.

Skanedici Elektron Mikroskop (SEM) vasitəsilə səth analizləri edilmişdir. Bu zaman doldurucunun və radiasiyanın materialların səthinə təsiri araşdırılmışdır və isbat olunmuşdur ki, doldurucu kimi iştirak edən texniki karbon və radiasiya səth prosesinə təsir edir, lakin istismar xassələrini korlayacaq kələ-kötürlüyə rast gəlinmir.

Transmissiyaedici Elektron Mikroskop (TEM) vasitəsilə metal oksidlərin və ümumi struktur analiz edilmişdir. TEM vasitəsilə metal oksidlərin paylanması xüsusi trend nəzərə çarpır (dairəvi şəkildə quruluş əmələ gətirir).

Rentgen faza analizləri Rentgen Diffraksiya qurğusu (XRD) vasitəsilə aparılmışdır. Bu zaman müəyyən edilmişdir ki, polimerlərin termiki emal nəticəsində tikilməsi ilə qismən kristallik quruluşlar əmələ gəlir. Söyləmək olar ki, burada polimerin tərkibinə daxil olan kiçikmolekullu zəncirlər həyəcanlanır və onlar arasında yenidən əlaqələr meydana gələrək kristallaşma prosesi baş verir. Qamma şüalanmanın təsiri ilə baş verən tikilmələrdə əmələ gələn struktur isə nisbətən daha zəif kristallik quruluş və ya bəzi nümunələrdə ümumiyyətlə amorf quruluş meydana gətirir.

Nümunələrdə radikalların əmələgəlməsini və əmələgəlmə mexanizmini izah etmək üçün Elektron Paramaqnit Rezonans (EPR) və ya Elektron Spin Rezonans adlanan spektroskopik metoddan istifadə edilib. Nümunələrdə radikalların əmələ gəlməsi bu metodla isbat olunub və nümunələrdə çirklənmənin olduğu qeydə alınıb. İzah edilib ki, çirklənmə nümunələrin hazırlanması zamanı laboratoriya

vərdənəsində baş verib. Həmçinin şüalanmış və şüalanmamış nümunələrdə g faktorun kəskin dəyişilməsi reaksiyaların getdiyinin sübutu kimi göstərilir.

V FƏSİL.

SKN-40 ƏSASINDA ÇOXKOMPONENTLİ SİSTEMLƏRİN RADİASIYA-KİMYƏVİ VULKANLAŞMASININ TEXNOLOJİ ASPEKTLƏRİ

5.1. Radiasiya vulkanizatların quruluşunun və tərkibinin SKN-40-ın fiziki və mexaniki xassələrinə təsiri

Elastomerlərin yüksək enerjili şüalanmanın təsiri altında fəza torunu yaratma xüsusiyyəti, dünyada elastomer sənayesində istifadə edilən radiasiya vulkanlaşma metodunun əsasını təşkil edir [**Error! Reference source not found.**, s. 18].

Radiasiya vulkanlaşmanın digər ənənəvi kükürdlü vulkanlaşma üsullarına görə bir sıra üstünlüklərə malikdir ki, bunlardan əsasları aşağıdakılardır.

1. Bu üsul hazırda mövcud olanlara nisbətən, elastomer materialların istehsal prosesini texniki cəhətdən daha qənaətli həyata keçirməyə imkan verir.

2. Radiasiya üsulu ilə termokimyəvi vulkanizatların bir sıra xüsusiyyətlərə görə üstün olan materiallar istehsal etmək olar, xüsusən də yağlara, həlledicilərə, turşulara və digər aqressiv mühitlərə qarşı yüksək möhkəmliyi olan şüalanmış rezinlər.

3. Radiasiya üsulu ilə tikilmə prosesinin inisiatorlaşması, termiki vulkanizasiyada vulkanlaşma agent kimi istifadə olunan bahalı, zəhərli və ya partlayıcı maddələrin aradan qaldırmasını imkan verir. Məhz bu ehtimal, insan orqanizmi üçün zərərsiz protezlərin yaradılmasında böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir.

4. Radiasiya vulkanlaşması otaq və aşağı temperatur daxil olmaqla geniş bir temperatur aralığında həyata keçirilə bilər.

İonlaşdırıcı şüalanma mənbələrinin yeni daha ucuz konstruksiyalarının yaradılması sahəsində, eləcə də radiasiya vulkanlaşması üçün yeni effektiv sensibilizatorların sintez edilməsi sahəsində aparılan intensiv işlər, vulkanlaşmanın optimal dozalarını əhəmiyyətli dərəcədə azalda bilmə imkanı verir və prosesin maya dəyərinin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına səbəb ola bilər. Kompozisiyanın tərkibi cədvəl 5.1.1.-də göstərilmişdir.

Cədvəl 5.1.1.

SKN-40 əsasında elastomer qarışıqların əsas komponentləri və onların tərkibi. 1.2 məlum, 3.4 təklif olunan

Komponentlər (küt.h. elastomerlərin 100 küt.h.)	Vulkanlaşma üsulu				
	Məlum	Məlum	Termiki	Radiasiya	Termo- radiasiya
	Termiki 150°C× 40' C-S _x -C	Peroksidli	C-C	C-C	C-C; C-S _x -C
	1	2	3	4	5
SKN-40	100	100	100	100	100
Kükürd	2.0	-	-	-	0.2
Altaks	1.5	0.5	-	-	-
peroksid dikumil	-	3.0	-	-	-
DAEMK	-	-	2.0	2.0	2.0
DXDEAST	-	-	3.0	3.0	3.0
TXMFDXM	-	-	2.0	2.0	2.0
Agidol	-	-	4.0	5.0	4.0
ZnO	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0
MgO	-	-	2.0	2.0	2.0
EM	-	-	3.0	3.0	3.0
Mazut	-	-	1.5	1.5	1.0
Stearin turşusu	2.0	2.0	-	-	-
Neozon –D	6.0	1.0	-	-	-
Texniki karbon (P324)	50	60	60	-	-
Texniki karbon (P514)	50	50	-	-	-

Yuxarıda göstərilənlərlə əlaqədar olaraq, SKN-40 üçün radiasiya vulkanlaşma metodundan istifadə etmək məqsəduyğun görünür ki, bu da tiuram, kaptaks və kükürd vulkanlaşma agentlərini reseptdən tamamilə xaric etməyə imkan verir. Elastomerlərin malein turşusunun dialil efirinə, radiasiya-kimyəvi reaksiyaların tikilmə prosesini sürətləndirən aromatik xlortərkibli triazinlərin iştirakı radiasiya-vulkanlaşmış strukturlarının əldə edilməsi üçün çox vacib əhəmiyyəti var [**Error! Reference source not found.**, s.32]. Bu işdə, PFM, sink oksidi, agidol, epoksid yağı, mazut və texniki karbonun (P324) eyni vaxtda tətbiqi ilə və γ -şüalanmanın təsiri altında SKN-40 vulkanlaşma prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinin nəticələrini təqdim edilir.

Cədvəl 5.1.2.

SKN-40 əsasında radiasiya və termo-radiasiya vulkanizatlarının fiziki-mexaniki xassələri

Göstərici	Vulkanlaşma növləri			
	Məlum Termiki 150°C×40' C-S _x -C	Məlum Peroksidli 150°C×40' C-C	Təklif olunan Radiasiya C-C D=500kQr	Təklif olunan Termo - radiasiya C-C; C-S _x -C D=300 kQr
Dartılma zamanı möhkəmlilik, MPa	25	22	14	23
Nisbi uzanma, %	420	460	550	440
Sıxılma zamanı qalıq deformasiya, %, (20%, 150°C, 72s)	70	62	48	55
Elastiklik, %	30	34	40	44
Bərklik, TM-2 görə	68	65	55	62
Dinamiki dözümlülük çoxsaylı dartılma zamanı, N (150%, 500 tsikl dəq) min tsikl	18	21	27	34

Kütlənin dəyişməsi benzin-benzol qarışıqların şişmə zamanı (3:1), 80°C, 24s. küt.%	65	54	47	45
--	----	----	----	----

Cədvəl 5.1.2.-də təqdim olunan məlumatlardan görünür ki, SKN-40-ın 500 kQr dozada vulkanlaşması 14 MPa möhkəmliyə malikdir. Eyni zamanda, radiasiya vulkanizatları sərtlik və elastiklik baxımından qənaətbəxş göstəricilərə malikdir. Radiasiya vulkanizatlarının istiliyinin və istismar şəraitinin təsirini aydınlaşdırmaq üçün 150°C -də qalıq deformasiyanın yığılması üçün nümunələrin müqayisəli sınağı aparılmışdır. Göstərilir ki, quruluş və tərkibdən asılı olaraq, vulkanizatların sıxılmanın qalıq deformasiyasının (ϵ_{os}) yığılması xassələri daha azdır və 54% təşkil edir. Radiasiya vulkanizatlarında baş verən struktur dəyişiklikləri, onların dəqiqədə 500 dövr ərzində çoxsaylı dartılma sınaqları ilə qiymətləndirildi.

Bu məlumatlardan belə nəticə çıxır ki, SKN-40-a əsasında radiasiya vulkanizatları, dartılma-sıxılma tsiklik deformasiyaları şəraitində şüalanma və yorğunluqdan sonra möhkəmlik xassələrində kiçik dəyişikliklər baş verir, həmçinin uzun müddətli temperatur təsirinə məruz qalan vulkanizatların çoxsaylı dartılma zamanı məlum [**Error! Reference source not found.**, c.659, s.511] ilə müqayisədə daha çox dözümlülüyə malik olduğu göstərilir.

Bir qayda olaraq, əgər radiasiya vulkanizatları yüksək möhkəmliyə və yüksək müqavimətə malikdirlərsə, deməli yorğunluğa yüksək dayanıqlığı var. Elastomerin quruluşunun və ya tərkibinin bu xassələrə təsiri bir sıra hallarda fərqlidir, buna görə də qeyri-müəyyən və bəzən ziddiyyətli son nəticələr əldə edilə bilər.

Elastomerdəki fəza toru, ümumiyyətlə material şəklində istifadə olunan radiasiya vulkanizatları üçün ən əhəmiyyətli məsələdir, yəni fəza quruluşlu polimerlər üçün. Müxtəlif tikici agentlərin və ya vulkanlaşma üsullarının istifadəsi elastomerdə müxtəlif növ fəza rabitələrinin yaranmasına səbəb olur və bu da öz növbəsində vulkanizatların kimyəvi müqavimətinə təsir göstərir. Çox vaxt mühitin elastomerlə kimyəvi qarşılıqlı təsiri ilə müşayiət olunan şişkinliyin qarşısını alaraq,

fəza əlaqələri vulkanizatların maye mühitə olan müqavimətinin artmasına kömək edir, əgər bu əlaqələrin özləri əsas zəncirin əlaqələrindən zəif deyilsə. Xüsusilə, sonuncusu, radiasiya vulkanlaşmasından sonra ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə C-C rabitələrinin əmələ gəlməsi ilə daha həssas olan SKN-40 [**Error! Reference source not found.**, s.118] qarışıqlarında müşahidə olunur. Tədqiqatın nəticələri göstərir ki, triazin, malein turşusunun dialil efiri və epoksid qətranı istifadə edərək cərgəli əlaqələr (C-C) ilə əldə edilən vulkanizatlar, aromatik karbohidrogenlərə müqavimət baxımından polisulfid əlaqələrini (C-S_x-C) üstələyir. Məsələn, benzin-benzolun SKN-40 elastomerindən alınan radiasiya vulkanizatlarına təsiri zamanı müşahidə olunur (Cədvəl 5.1.2.).

Beləliklə, aparılan tədqiqatların nəticələrinin təhlili, PFM, epoksid qətran, sink oksidi və texniki karbon iştirakı ilə və radiasiya-kimyəvi üsulla əldə edilən SKN-40 əsaslı vulkanizatların məlum olan vulkanizatlarından (C-S_x-C) müqavimət, elastiklik, qalıq deformasiyanın yığılması və benzin-benzolda şişkinlik (3:1) baxımından üstün olduğu qənaətinə gəlməyə imkan verir. Araşdırılmış bütün tikici və sensibilizasiya edən PFM-lər (polifunksional monomerlər) aqressiv mühitə davamlı materialların istehsalı üçün EM resepturalarında istifadəsi üçün tövsiyə edilmişdir.

5.2. Radiasiya-termiki vulkanizatların qarışıqlarının quruluşunun və tərkibinin fiziki və mexaniki xassələrinə təsiri

Yüksək temperatur və ionlaşdırıcı şüalanmanın eyni vaxtda təsirli olduğu şəraitdə səmərəli olan materialların hazırlanması polimerlərin radiasiya materialşünaslığının ən çətin problemlərindən biridir.

Termo-radiasiya vulkanlaşma prosesinin həyata keçirilməsi üçün şüalanmanın enerji mənbələri olaraq, bilinən hər hansı bir şüalandırıcıdan - Co⁶⁰ radioaktiv izotopundan, elektron sürətləndiricilərindən, həmçinin atom reaktorlarının radioaktiv tullantılardan istifadə etmək olar [**Error! Reference source not found.**, s.484].

Şüalanma mənbəyinin seçimi hər bir halda proses texnologiyasından və vulkanizasiya olunmuş məhsullara olan tələblərdən asılıdır, lakin hər zaman ən zəif kimyəvi rəbitəni qıra biləcək qədər yüksək olmalıdır.

Termiki əvəzinə termoradiasiya vulkanlaşmasının istifadəsi termiki vulkanlaşma zamanı vulkanlaşdırıcı agent kimi istifadə olunan peroksiddən xilas olmağa imkan verir.

Peroksidin olmamasının digər, daha vacib bir nəticəsi, termoradiasiya vulkanizatlarının relaksasiya xassələrinin peroksidlərlə müqayisədə yaxşılaşmasıdır.

İşlər [Error! Reference source not found., c. 293, s.941] göstərdi ki, doymamış elastomerləri termal vulkanlaşması karbon-karbon cərgəli əlaqələrinin yaranmasına səbəb olur, hansıki dinamik şəraitdə və yüksək temperaturda işlədikdə az effektiv olur.

Bir sıra xassələrdə əhəmiyyətli üstünlüklər radiasiya və termiki vulkanlaşma üsullarını birləşdirərək əldə edilir.

Belə bir termo-radiasiya vulkanlaşma metodunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, şüalanmadan əvvəl resepturaya uyğun olaraq hazırlanan elastomer qarışıqlar elektrik presində 180°C-də 5-10 dəqiqə ərzində vulkanlaşdırılır, bundan sonra pres-formalarda elastik materiallar Co^{60} şüalanmasına məruz qalır. Sensibilizator olmadan optimal doza 700-100 kQr, sensibilizator istifadə edərkən isə 250-300 kQr təşkil edir.

Alınan termo-radiasiya vulkanizatları iki növ C-C və C-S_x-C əlaqələri ehtiva edir ki, bu da radiasiya vulkanizatlarına nisbətən daha yüksək və kükürlü əlaqələrə nisbətən bir qədər yüksəkdir, həmçinin termo-radiasiya vulkanizatlarının möhkəmlik göstəricisi, elastik xassələri də radiasiya və kükürdlülərə nisbətən daha yüksəkdir (Cədvəl 5.2.1.)

Termo-radiasiya vulkanizatlarının dartılma müqaviməti (möhkəmlik) kükürdlülərə nisbətən daha aşağıdır.

Termo-radiasiya vulkanlaşma məsələlərinə həsr olunmuş kifayət qədər böyük bir eksperimental materialı təhlil edərək belə nəticəyə gəlmək olar ki,

termo-radiasiya vulkanizatları fiziki və mexaniki parametrlərə görə demək olar ki, bütün məlum termiki və peroksid vulkanizatlardan üstündür.

Hər şeydən əvvəl qeyd etmək lazımdır ki, termo-radiasiya vulkanizatlarının fiziki-mexaniki xassələri, həmçinin elastomərə xassələri əldə etməyə kömək edən doza sırası üç faktorla müəyyən edilir [**Error! Reference source not found.**, c.3, s.371].

1-elastomerin monomer zəncirinin quruluşu; 2-elastomer qarışığının hazırlanması və komponentlərin nisbəti; 3 - şüalanma şəraiti - temperatur, mühit, dozanın gücü və şüalanmanın təbiəti ilə.

Optimal xassələri bir, nisbətən dar vulkanlaşma müddətində əldə edildiyi termiki vulkanlaşmadan fərqli olaraq, şüalanma zamanı, müxtəlif xassələrə nail olmaq üçün optimal dozaların dəyərləri geniş aralıqda dəyişir.

Qeyd etmək lazımdır ki, yüksək fiziki və mexaniki xüsusiyyətlərə malik termo-radiasiya vulkanizatları əldə etmək üçün vulkanizatların fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşmasına səbəb olan yüksək miqdarda texniki karbon və az miqdarda kükürd (0,2 küt.hissə) tələb olunur. PFM-lərin (DXDEAST, TXMFDXM) tikici sensibilizatorları kimi tətbiqi udulmuş dozaların dəyərini azaldır.

Nəhayət, elastomer qarışıqların emalını asanlaşdırmaq üçün tərkibə yüksək qatılıqda əlavə edilən yumşaldıcılar (epoksid qətranı), habelə sensibilizatorlar, udulmuş vulkanlaşma dozasını azaldır.

Beləliklə, termo-radiasiya vulkanlaşma vasitəsi ilə, əsas fiziki və mexaniki xassələrinə görə termiki və peroksid vulkanizatlarını üstələməyən SKN-40 əsasında vulkanizatlar (rezin) əldə etmək mümkündür.

5.3. SKN-40-in əsasında elastomer materialların termiki və radiasiya qocalmasının tədqiqi

Elastomer materialların (EM) tətbiq sahələrinin genişlənməsi ilə əlaqədar olaraq onlara qoyulan tələblərdən biri də aqressiv mühitə (yağ, yüksək temperatur

və radiasiya) müqavimətidir. Buna görə də, aqressiv mühitdə EM -lərin yaşlanmasının qanunlarına aid olan məlumatlar birbaşa praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyatdan [Error! Reference source not found., c.44, s.298] məlumdur ki, nitril butadien kauçuklarından alınan EM-lərin aqressiv mühitin təsirinə qarşı müqavimətini artırmaq üçün kauçuklar aşağımolekullu birləşmələrlə strukturlaşmaya məruz qalır. Lakin [Error! Reference source not found., c.71, s.18] işlərində göstərildiyi kimi, qatılaşmış maye və temperaturun uzun təsiri zamanı əldə edilən polisulfid cərgəli əlaqəli EM-lərin qatılaşmasının fiziki və mexaniki göstəriciləri (sərtlilik, möhkəmlik, qalıq deformasiya, dinamik dözümlülük) əhəmiyyətli dəyişikliklərə məruz qalır. EM -lərin aqressiv mühitə aşağı davamlığı onların struktur xüsusiyyətləri ilə, xüsusən də yüksək və aşağımolekullu birləşmələr arasındakı kimyəvi əlaqələr, habelə rabitələrin enerjilərindəki fərqlə izah olunur [Error! Reference source not found., c.86, s.223].

Əsərlərdə [Error! Reference source not found., s.109] doymuş və doymamış elastomerlərə əsaslanan elastomerlərdə baş verən mexanokimyəvi proseslərə müxtəlif amillərin təsiri haqqında məlumatlar verir. Müəlliflər γ-şüasının təsiri altında BNK əsaslı bəzi rezinlərin deformasiyadan sonra xassələrini öyrənmişlər. Bununla birlikdə, ədəbiyyatda XSS-nin iştirakı ilə SKN-40 kauçukun əsasında radiasiyaya davamlı elastomerlərlə bağlı heç bir aydın məlumat yoxdur.

Müasir neft sənayesi və atom maşınmühəndisliyi, sabit və hərəkətli birləşmələr üçün etibarlı hermetik qurğularının yaradılmasını tələb edir. Bu baxımdan elastik polimerlərin yaşlanmasına müxtəlif amillərin təsiri haqqında məlumatlar böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu cür məlumatlar bir sıra praktik məqsədlər və elmi mülahizələr üçün əhəmiyyətlidir. İstismara uyğun olan elastomerlərin məhv edilməsinə dair çoxlu araşdırmalara baxmayaraq, bu gün də aktualdır. Neftin, maşınqayırma sənayesinin və atom texnologiyasının inkişafı ilə yeni avadanlıq və qurğuların tətbiqi çətin dinamik və iqlim şəraitində istismar olunan yeni sintetik elastik materialların yaradılmasını tələb edir.

Məlumdur ki, Agidol-2 (2,2-metilen-bis-4-metil-6-tret-butilfenol) termiki stabilizatorudur və doymamış dien kauçuklarına əsasında alınan EM-ni oksidləşdirici qocalmadan effektiv şəkildə qoruyur, aqressiv maye mühitində [20, s.84] istismarı zamanı materialların yüksək dayanıqlılığını təmin edir.

Bu məhsulları, yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olan və yalnız parçalanma temperaturlarında (100°C -dən yuxarı) reaksiya daxil olan antioksidantlar kimi istifadə etmək maraq göstərirdi.

SKN-40 kauçukunun strukturlaşması üçün aşağımolekullu birləşmələr seçilərkən, iki faz arasındakı kimyəvi qarşılıqlı təsir nəzərə alınmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, SKN-40 elastomeri Defoyə görə yüksək sərtliyə malikdir (1700-2500 qS), 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 sink oksidi və mazut 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 etdik. Tədqiq olunan qarışıqın tərkibi cədvəl 5.3.1.-də verilmişdir.

Bu işdə, havada, yanacaqda və radiasiyanın təsiri altında yaşlanma zamanı SKN-40 qarışığını termo-radiasiyaya əsasında quruluş və tərkibin təsirini öyrəndik.

Cədvəl 5.3.1.

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×15' D=300 kQr	

Araşdırmalar göstərdi ki, hava mühitində yaşlanma zamanı SKN-40-ın termo-radiasiya vulkanizatlarının tikilmə sürəti temperaturun artması ilə artır (Cədvəl 5.3). Ən intensiv tikilmə 125⁰C -dən yuxarı olan temperaturlarda müşahidə olunur. Yanacaqda yaşlanma 125⁰C -də, havada olduğu kimi, temperaturun artması ilə tikilmə sürəti artır, lakin 125⁰C -dən yuxarı olan temperaturda dəyişiklik əhəmiyyətsiz şəkildə baş verir. Bu zaman elastomerin yanacaqda yaşlanması havada olduğundan özünü daha az göstərir. Elastomerin yanacaqda yaşlanması zamanı aşağı tikilmə dərəcəsi havada ilə müqayisədə, ilk növbədə, elastomerin oksidləşmə sürətinin azalması və nitril qruplarının iştirakı ilə termiki tikilmə ilə əlaqədardır, həmçinin şişkinliyin destruksiya və tikilmə proseslərinə təsiri ilə. Digər tərəfdən, 200⁰C-də yaşlanma zamanı, 125⁰C-dən daha çox dərəcədə $-C\equiv N$, $C=O$, $-C-Cl$ qruplarının miqdarının azalması müşahidə olunur.

Əldə edilən nəticələr göstərir ki, 150-200⁰C temperaturda tikilmə dərəcəsinin və polyar qruplarının bir qədər aşağı düşməsi, yəqin ki, elastomerin qocalma zamanı quruluşundakı ümumi dəyişikliyə destruksiya proseslərin qatqısının artması ilə əlaqədardır.

Belə qənaətə gəlmək olar ki, 150-200⁰C temperaturda yanacaqda qocalma zamanı polyar qruplarının miqdarının azalmasının dəyişməsi əsasən onlarda oksidləşmə proseslərinin baş verməsi ilə izah olunur.

Məlumdur ki [Error! Reference source not found., s.184, s.204], elastomerlərin deformasiya xüsusiyyətləri üçün uzun müddət yükə məruz qalma, 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

reksasiyanın gərginliyini öyrənilərək kifayət qədər dəqiqliklə xarakterizə edilə bilər.

Cədvəl 5.3.2-dən göründüyü kimi, gərgin vəziyyətdə TS-1 yanacaqda yaşlanma zamanı, elastomerin xassələrində fərqli bir dəyişiklik xarakteri müşahidə olunur, yəni havada olduğu kimi temperaturun artması ilə qalıq deformasiyanın yığılması davamlı olaraq artır. Əldə edilmiş qanunauyğunluqlar, yanacaqda və havada yaşlanma zamanı destruksiya prosesinin qatqısının artması ilə bağlı yuxarıdakı qənaətləri təsdiq edir.

Statik gərginlik olduqda destruksiya proseslərin qatqısının artması kimyəvi prosesin mexaniki aktivləşməsinin əlamətlərindən biridir. Cədvəl 4.4-də verilən məlumatlar, havada və yanacaqda yaşlanma zamanı elastomer nümunələrin şərti tarazlıq modulundakı bu dəyişikliklər, hər iki şəraitdə destruksiya proseslərin nisbətinin artdığını göstərir. Əldə edilən nəticələr göstərir ki, yanacaqdakı şişkinliyin yaranması və mexaniki gərginlik makromolekulların destruksiya prosesini aktivləşdirir, yəni qocalma mexaniki olaraq aktivləşdirilmiş kimyəvi reaksiya olaraq davam edir.

Cədvəl 5.3.2.

Havada və yanacaqda SKN-40 əsaslı termo-radiasiya vulkanizatlarının yaşlanmasına temperaturun təsiri

T, qocalma, °C	Tikilmə dərəcəsi, γ (24 s.)	Havada yaşlanma zamanı elastomerlərdə polyar qruplarının (OOP) miqdarında dəyişiklik				Sıxılma zamanı daqimi deformasiya (E, qalıq, 20%, 24s)		Tarazlıq modulu, E_{∞} % ilkindən		Relaksasiya gərginliyi σ_t / σ_0 , MPa (24s)	
	Havada	yanacaqda TS-1	-C≡N	C-Cl	>C=O	havada	yanacaqda TS-1	havada	yanacaqda TC-1	havada	yanacaqda TC-1
100	9.7	3.6	0.44	0.31	0.57	60	40	20	40	0.9	0.8
	12.8	5.9	0.38	0.27	0.50	70	50	40	60	0.8	0.7

125											
150	16.0	8.3	0.30	0.22	0.41	80	65	60	80	0.7	0.6
200	21.0	12.4	0.22	0.17	0.36	90	75	80	100	0.7	0.5

Cədvəl 5.3.2. elastomerlərin qocalmasından sonra gərginliyin relaksasiyasında dəyişikliyin fərqli olduğunu görmək olar. 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 [3 s. 102; 16, s. 102].

Deformasiyaya uğramış şüalanmış elastomerlərin gərginliyini ölçmək radiasiya qocalmasının öyrənilməsində istifadə olunan ən çox yayılmış metodlardan biridir. Eyni zamanda iki problem eyni anda həll olunur: şüalanmış termovulkanizatlarda struktur dəyişikliklərinin kəmiyyətə müəyyən edilməsi və materialın qatılaşmış qabiliyyətindən məsul olan təmas gərginliyinin dəyişdirilməsi ilə radiasiya müqavimətinin qiymətləndirilməsi.

Bildiyiniz kimi, EM -lərin iş qabiliyyəti əhəmiyyətli dərəcədə təmasda olduqları mühitin istismar temperaturundan asılıdır. Bu amillərin təsirini öyrənmək üçün, neft mühəndisliyində istifadə olunan qazma qurğularının və digər qurğuların qatı aqreqatların işləməsini gərəkdirən aqressiv mühitlə təmasdan əvvəl və sonra, NRS tərkibli EM -nin xassələrini sınaqdan keçirildi. Analizlərin nəticələri cədvəl 5.5-də verilmişdir.

İstilik və ionlaşdırıcı şüalanmadan istifadə edərək hər üç növ texnoloji prosesin xassələrini araşdırıldı. Alınan məlumatlar göstərir ki, tərkibində NRS (HXPk, DXDEAST, DMFM) olan EM -lər kükürdün iştirakı ilə əldə edilən məlum olanlara nisbətən aqressiv mühitdə daha az şişir; 80-100°C-də su və neft tərkibli məhlullarda yüksək əmsala malikdir. Radiasiya vulkanizatlının mühitinin

təmasından sonra sıxılma zamanı qalıq deformasiyasının dəyəri termiki və termo-şüalanma vulkanizatlarından daha aşağı olduğu ortaya çıxdı.

NRS-nin iştirakı ilə BNK əsaslı doldurulmuş vulkanizatların fiziki və mexaniki xassələrini müəyyən etmək üçün aparılan araşdırmalar göstərir ki, məlum olan polisulfid rabitələri (C-S_x-C) ilə müqayisədə NRS tərkibli vulkanizatların bütün vulkanlaşma üsulları ilə müəyyən olunan C-C kimyəvi əlaqələri daha reaksiya qabiliyyətlidir [16, s.128].

Cədvəl 5.5.

Aqressiv mühitlərdə yaşlandıqdan sonra SKN-40 əsasında doldurulmuş vulkanizatların istismar göstəriciləri

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

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

Şüalanmanın təsiri altında yaşlandıqdan sonra doldurulmamış termovulkanizatlarda cərgəli əlaqələrin qatılığının dəyişməsinin öyrənilməsi birgə vulkanlaşmanın olduğunu göstərdi, yəni elastomerin şüalanması zamanı yaranan polimer radikallarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində üçölçülü bir quruluşun meydana gəlməsi.

Cədvəl 5.6-ın məlumatlarından göründüyü kimi, termovulkanizatların 2000 kQr dozada şüalanması zamanı elastomerdə cərgəli əlaqələrin (N_c) çıxımının qatılığı 100 eV udulmuş enerjiyə görə $22.4 \cdot 10^{-19}$ əlaqələr təşkil edir. 2000 kQr-dən yuxarı bir dozada radiasiya-kimyəvi proseslər güclənir və polimer zəncirlərin destruksiyası müşahidə olunur.

Cədvəl 5.6.

Əlavə şüalanmanın havada və yanacaqdakı termoradiasiya nümunələrinin yaşlanmasına təsiri

Udulmuş doza, kQr	Cərgəli əlaqələrin çıxımı, $N_c \cdot 10^{-19}$, əlaqələr/sm ³		Yanacaqda qocalma zamanı elastomerlərdə polyar qruplarının (OOP) miqdarında dəyişiklik			Sıxılma zamanı qalıq deformasiya (E, daim., 20%, 24 s)		Tarazlıq modulu, E_∞ ilkindən		Gərginliyin relaksasiyası σ_t / σ_0 , MPa (24s)	
	havada	yanacaqda TS-1	-C≡N	C-Cl	>C=O	havada	yanacaqda TS-1	havada	yanacaqda TC-1	havada	yanacaqda TC-1
1000	14.5	2.2	0.31	0.39	0.66	30	20	100	80	0.7	0.8
1250	16.8	3.6	0.27	0.34	0.60	60	30	120	90	0.6	0.5
1500	20.1	4.7	0.21	0.30	0.56	80	60	118	100	0.5	0.6
2000	22.4	5.5	0.19	0.28	0.49	100	85	118	90	0.4	0.6

TS-1 yanacağında şüalanmış termovulkanizatlarda polyar qruplarının tərkibindəki dəyişikliklərin öyrənilməsi göstərir ki, 1500 kQr-ə qədər oksidləşdirici proseslər praktiki olaraq meydana gəlmir. Doymamışlıqdakı dəyişikliklərin kəmiyyət müqayisəsini aparmaq üçün, torların yüksək sıxlığını əldə etmək üçün

termovulkanizatlar 2000 kQr dozasına qədər şüalanmışdır. Müqayisə üçün belə böyük dozaların istifadəsi düzgundur, çünki doymamışlığın dəyişmə sürəti 2000 kQr dozada sabit olaraq qalır. Doymamışlığın dəyişikliyi şüalanmamış doldurulmamış termovulkanizatlarda (Cədvəl 3), 970 sm^{-1} nisbətində, 1.4 sis konfiqurasiyasında ikili əlaqələrə uyğun gələn, 2240 sm^{-1} ($-\text{C} \equiv \text{N}$), 730 sm^{-1} (C) - Cl) və 1720 sm^{-1} ($> \text{C} = \text{O}$) udulmuş xəttlər qeyd olunub [21, s.64]. TS-1 yanacağında yaşlandıqdan sonra bu xəttlərdəki dəyişikliklər, şüalanmadan sonra sis-trans izomerləşməsindən, həmçinin ikiqat əlaqələrin istehlakından qaynaqlana bilər. Radiasiya dozasının artması (2000 kQr-dən yuxarı) sis doymamasının 9% azalmasına səbəb olur. spektri Yok

Beləliklə, 1500 kQr-dən yuxarı bir dozada yanacaqda yaşlanma zamanı şüalanmış termovulkanizatların xassələrində müşahidə edilən dəyişikliklər onlarda oksidləşmə proseslərinin meydana gəlməsi ilə izah edilir və 2000 kQr -dən yuxarı dozada polimerdə destruksiya proseslər müşahidə olunur və bu da doymamışlığın əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına səbəb olur.

Məlumdur ki, SKN-40 əsaslı elastomerlər atom texnologiyasında elastik qatılaşmış materiallarının istehsalı üçün geniş istifadə olunur. Buna görə də, elastomerlərin kimyəvi təbiətindən asılı olaraq, bu elastomerlərin geniş udulmuş doza aralığında radiasiya yaşlanmasının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi böyük maraq doğurur. Elastomerlərin geniş udulmuş doza aralığında qocalması, sıxılma zamanı qalıq deformasiyanın (E) dəyişməsi, tarazlıq modulu (E_{∞}) və təcrübənin statik şəraitində gərginliyin relaksasiya sürəti (v_t / v_0) ilə xarakterizə oluna bilər.

Ədəbiyyat məlumatlarına görə, sıxılmış vəziyyətdə olan elastomer materialların radiasiya müqaviməti $E_{\text{daim}} = 80\%$ və $v_t / v_0 = 0.2$ olan udulmuş doza görə qiymətləndirilir [97, s.6; 98, s.12; 99, s.14-15].

Alınan məlumatlardan (Cədvəl 5.5) belə nəticələnir ki, strukturlaşma zamanı havada və yanacaqda tarazlıq modulunun kəskin artması qalıq deformasiyaların əhəmiyyətli dərəcədə yığılmasına və gərginliyin relaksasiyasına səbəb olur. Və əksinə, tarazlıq modulunda kiçik bir artım ilə qalıq deformasiyaların yığılması əhəmiyyətsiz şəkildə dəyişir, ancaq gərginliy yüksək sürətlə relaksasiya olunur.

Elastomerin istiliklə yaşlanmasından fərqli olaraq, radiasiya qocalması zamanı qalıq deformasiyanın yığılma sürəti ilə gərginliyin relaksasiya sürəti arasında heç bir əlaqə yoxdur. 1000-2000 kQr dozalarda elastomerin qalıq deformasiyası monoton olaraq artır və 40-45% təşkil edir, yəni bu halda elastomer praktiki olaraq qatılaşdırıcı kimi işləməməlidir. 2000 kQr dozada gərginlik 20-30%-dən çox düşmür.

Beləliklə, termo-radiasiya vulkanizatlarının radiasiya müqavimətinin qiymətləndirilməsi həm gərginliyin relaksasiyasında dəyişiklik, həm də qalıq deformasiyanın yığılması ilə həyata keçirilə bilər.

Dinamik şəraitdə və digər yaşlanma növləri ilə işləmək üçün elastomer materialların seçərkən radiasiya müqaviməti dinamik xüsusiyyətlərin dəyişməsi ilə xarakterizə olunmalıdır.

5.4. Fəsil 5-dən çıxan nəticələr

Təqdim olunan məlumatların təhlili göstərir ki, aşağımolekullu birləşmələrin iştirakı ilə SKN-40 elastomerinin radiasiya və termo-radiasiya vulkanlaşması bütün kompleksin və onların fiziki və mexaniki xüsusiyyətlərinin dərin dəyişiklikləri ilə müşayiət olunur. SKN-40-da radiasiya-kimyəvi proseslərin əsas istiqamətləri birmənalı olaraq tikilmə və ya destruksiya, onların təbiətinə ilə müəyyən edilir.

Radiasiya ilə kimyəvi vulkanlaşma arasındakı əsas fərq, vulkanizasiya agentlərin (kimyəvi birləşmələrin), yüksək temperaturun və bəzi hallarda yüksək təzyiqin istifadəsini tələb etməməsidir. Alınan vulkanizatlar kükürd vulkanizatlarının xassələrinə yaxın olan xassələrə malikdir.

Bununla birlikdə, kükürd əlaqələri ilə müqayisədə daha yüksək möhkəmliyi olan C-C əlaqələrin meydana gəlməsi (rabitə enerjisi $C-C = 66.2 \text{ kkal / mol}$, $C-S-C = 52 \text{ kkal / mol}$) radiasiya vulkanizatlarına yüksək termiki və fiziki- mexaniki dayanıqlıq verməlidir, və həqiqətən bizim tədqiqatlarımızda bu müşahidə olundu.

Radiasiya vulkanlaşmasında elastomer qarışıqların əksər ingrediyentlərinin rolu əhəmiyyətsizdir.

Malein turşusunun dialil efiri (DAEMT) və fenilbistrixlorometil sim triyazin vulkanlaşma prosesinin sürətini artırdığı müəyyən edilmişdir. TXMFDXM, DXDEAST və DMFM kimi birləşmələr tikilmə prosesin effektivliyini çox az artırır.

Sink oksidin radiasiya vulkanlaşmanın sürətini bir qədər artırdığı qeyd olunur.

Radiasiya vulkanizatlarının fiziki -kimyəvi və mexaniki xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edən çox təsirli sensibilizatorlar və plastifikatorları PFM, epoksid qətranı və mazutdur.

P324 (soba) doldurucusunun tərkibə daxil edilməsi müqavimətin kəskin artmasına səbəb olur və havada və yanacaqda yaşlanma prosesini gecikdirir.

Bununla birlikdə, xüsusiyyətlərdə müşahidə olunan dəyişikliyə səbəb olan radikal, radiasiya-kimyəvi proseslərin mexanizmi daha da araşdırılmalıdır.

Nəticə

Ümumi olaraq dissertasiya işi üçün demək olar ki, qarşıya qoyulan tələb tədqiqat nəticəsində tam olaraq yerinə yetirilib, dissertasiya işi çərçivəsində bir qrant və bir mükafat olmaqla, 11 elmi əsər, o cümlədən bunlardan 7-si məqalə və 4-ü konfrans məruzələri olaraq dərc edilmişdir. Dissertasiya üçün ümumi olaraq aşağıdakı nəticələri qeyd etmək olar:

1. BNK-nın (SKN-40) radiasiya-kimyəvi vulkanlaşması zamanı halogen tərkibli, triazin və maleimid birləşmələrinin vulkanlaşdırıcı agentlər kimi effektivliyi öyrənilmişdir. Halqadakı növbəli C-Cl rabitələri ilə və açıq zəncirdə N-C-N quruluşları, azot atomu və NH qrupları olan birləşmələrin yüksək effektivliyinə malik olduğu göstərilmişdir.
2. BNK-nın tədqiq olunan birləşmələrlə radiasiya - kimyəvi vulkanlaşması zamanı vulkanlaşma şəraitində üç paralel prosesin baş verdiyi aşkar olunub - tikilmə prosesinə gətirib çıxaran vulkanlaşma agentinin elastomerlə

qarşılıqlı əlaqəsi; mürəkkəb və çox mərhələli bir proses olan tədqiqi birləşmələrin termiki parçalanması və parçalanma məhsullarının elastomerlə qarşılıqlı əlaqəsi.

3. İQ-Furye spektroskopiya analiz nəticələrinə əsasən temperatur və qamma şüalarının təsiri ilə, metal oksid, sürətləndirici və aromatik xlor birləşməsinin iştirakı ilə gedən tikilmə prosesinin ehtimal olunan mexanizmi verilmişdir. Göstərilmişdir ki, vulkanlaşma zamanı HXPK-dan ayrılan Cl^* ionu, reaksiyada iştirak edən ZnO və polimer zəncirində olan nitril qrupları ilə birləşərək koordinasiya əlaqələr hesabına, kompleks birləşmə əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, sistemdə baş verən çevrilmə reaksiyalarında $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ və ikiqat karbon əlaqələri iştirak edir. Alınmış nəticələrə əsasən, tikilmə prosesi zamanı getdiyi ehtimal olunan, radiasiya-kimyəvi reaksiyanın mexanizmi verilmişdir.
4. Radiasiya - kimyəvi vulkanlaşma prosesinə metal oksidlərinin təsiri HXPK, DMFM və DXDEAST maddələrin köməyi ilə öyrənilmişdir. HXPK, DMFM, DXDEAST, ZnO və texniki karbon tərkibli yüksək xassəli elastomerlər termoradiasiya vulkanlaşma üsulu ilə əldə edilə biləcəyi göstərilmişdir. BNK-nın radiasiya tikilmə proseslərində DXDEAST-nin sensibilləşmə təsiri təyin olunmuşdur.
5. Radiasiyanın və yüksək temperaturun təsiri nəticəsində tövsiyyə olunan hər bir vulkanizatın hava mühitində, dəniz suyunda və neft məhlulunda istismar xassələri-deformasiya qalığının yığılması, elastikliyi, sərtliliyinin dəyişməsi nəticəsində köhnəlmə xassələri öyrənilmişdir. Kombinə edilmiş termoradiasiya üsulu ilə alınan vulkanizatlar özünün fiziki-mexaniki çoxsaylı deformasiya qalığının yığılmasına, dinamiki və mayelərdə diffuziya xassələrinə görə, məlum kükürdlü birləşmələrin iştirakı ilə alınan vulkanizatlardan daha üstün xassələr göstərmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki,

tərkibində metal nanooksid olan termoradiasion vulkanizatlar kükürlü analoqlarından aqressiv maye mühitinə davamlılığına görə, temperaturun təsirində köhnəlmə xassələrinə görə daha üstündür.

6. Sənaye yönümlü rezin materiallar kimi istifadə edilməsi üçün nəzərdə tutulan sıxlaşdırıcı materialın hazırlanması üçün dəqiq reseptura təyin edilmiş və bu tərkib əsasında müxtəlif faktorlara davamlı formalı elastomer materiallar alınmışdır. Termoradiasiya üsul ilə alınmış kompozit öz mexaniki-fiziki xassələrinə görə daha üstün istismar xassələrə malikdirlər.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI NƏŞRLƏRDƏ DƏRC OLUNMUŞDUR

1. Effect of gamma irradiation on the crosslinking process of nitrile-butadiene rubber with triazine and maleic compounds / Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials
2. Effect of nano-dimensional powders of metal oxides on the physico mechanical properties of vulcanized nitrile rubber / New Materials, Compounds and Applications
3. Character of crosslinking isoprene nitrile elastomer with influence of irradiation and temperature / Journal of Baku Engineering University - Chemistry And Biology
4. Влияние технического углерода на структуру и свойства эластомеров / Pedaqoji Universitetinin Xəbərləri
5. Особенности бессерного вулканизация бутадиен-нитрильного каучука осуществленного различными способами / “Gənc Tədqiqatçı” Jurnalı
6. 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

7. 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
8. EPR investigation of the irradiation crosslinking process of nitrile-butadiene rubber with added various types of nano-metal oxides / XXI международная молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и их применение» Казань, 23-27 сентября, 2019
9. Разработка радиационно-химической технологии изготовления Агрессивно-устойчивых эластомерных материалов / 12th International Conference “Nuclear and Radiation Physics”, Almaty, 24-27 June, 2019
10. Исследование структурно-механических свойств эластомерных нанокомпозитов на основе бутадиен - нитрильного каучука / V Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 2019, 30 октября-1 ноября
11. 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

İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı

1. Əhmədov O. X. [Plastik kütlə və rezin materialların texnikada tətbiqi](#) Bakı: Çarşıoğlu, 2005, 178 s.
2. Naibova T.M. Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi texnologiyası, B; Çarşıoğlu 2014, 366s
3. Şahmalıyev Ə.M. , Bilalov Y.M., Naibova T.M. , Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyası və fizikası. B; ADNA,2007,321s
4. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных) : [в 2 ч.] : [моногр.]. Ч. 1 / Б. С. Гришин. – Казань: КГТУ, 2010. – 505 с.
5. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.; 979.-315 с.
6. Догодкин Б.А., Донцов А.А., Шершнеv В.А. Химия эластомеров. 2-ое изд. М;Химия, 1981.376 с.
7. ИванчевС.С. Радикальная полимеризация. М.; Химия, 1976, 437 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения М.ВШ., 1992, 512 с.
9. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. -М.; Наука, 1972.-685 с.
10. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.; Наука, 1968.г444 с.
11. Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, А.М. Буканов. – М.: Химия, 1978. – 528 с.
12. Краус, Дж. Усиление эластомеров / Дж. Краус: сборник статей. Перевод с английского под ред. Печковской К. А. – М: Химия. – 1968. – 484 с.
13. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров.- М.ВШ., 1988. 312с.
14. Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.
15. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А.М Пичугин. – М: Машиностроение, 2008. – 383 с.

- 16.Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров.- М.; Химия, 1986 г. 238 с.
- 17.Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков М.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров.- М.;Наука, 1978.328 с.
- 18.Стрепихеев А.А., ДЕРЕВИЦКАЯ В.А., СЛОНИМСКИЙ Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.:Химия, 1976.437 с.
- 19.Тагер А.А. Физико-химия полимеров, М.:Химия, 1978.-544 с.
- 20.Федке М. Химические реакции полимеров. М.; Химия, 1989 210 с.
- 21.Щур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.:Высшая школа,1981. 656с.
22. A. A.BasfarZ.I.Ali, Physico-chemical properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate composites cross-linked by ionizing radiation
23. A. K. Kuptsov, J.N. Jijin, IR and Raman spectrometry of polymers, Technosphere, 696, (2013)
24. A. M. Maysa, Rania Mounir, M. M. Abouzeid, A. A. El Miligy, Radiation vulcanization of NR/SBR composite enhanced with different polyfunctional monomers. Journal of Radio- analytical and Nuclear Chemistry, 483-488, (2012)
25. A.Bhattacharya,J. Progress in polymer science, 25 (3), p. 371-401 (2000)
26. A.S. Kuzminsky, Radiation chemistry of polymers, M.Nauka, 236p. (1983)
27. Aoshuang, Y., Zhengtao, G., Li, L., Ying, Z., & Peng, Z. The mechanical properties of radiation-vulcanized NR/BR blending system // Radiation Physics and Chemistry, 2002, v. 63, No 3-6, p.p. 497–500
28. Barlow F.W. Rubber compounding: Principles, Materials and Techniques rubber. New York: Ed. Marcel Dekkar, 1993, p.46-54
29. Basfar A.A., Ali Z.I. Physico-chemical properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate composites cross-linked by ionizing radiation // Radiation Physics and Chemistry., 2011 v. 80, No 2, p.p. 257-263
30. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1980, p. 299

31. Bhattacharya A., Radiation and industrial polymers // Progress in Polymer Science, 2000, v. 25, No. 3, p.p. 371-401
32. Bloor D., Graham A., Williams E. J. Metal–polymer composite with nanostructured filler particles and amplified physical properties // Applied Physics Letters., 2006, v. 88, No 10, p.p. 102103
33. Bokobza L. Elastomeric composites. I. Silicone composites // J. Appl. Polym. Sci. , 2004, v. 93, p.p. 2095-2104
34. Boochathum P., Prajutake W. Vulcanization of cis- and trans-polyisoprene and their cure characteristics and crosslink distribution // European Polymer Journal, 2001, v. 37, p.p. 417-427
35. Bower D.I., Maddams W.F. The vibrational spectroscopy of Polymers, London: Cambridge University Press, 1992
36. Breimer M. A., Yevgeny G., Sy S. et. al. Incorporation of Metal Nanoparticles in Photopolymerized Organic Conducting Polymers: A Mechanistic Insight // Nano Letters., 2001, v.1, No 6, p. 305-308
37. Cangelosi F.A., Davis L.H., Gray R. L et. al. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, NW: John Wiley, 2004
38. Cantaloube B., Cocard S., Revisiting the rheological characterization of NR using a Mooney viscometer // Kaut Gummi Kunstst., 2004, v. 57, No 4, p.p. 168
39. Caseri W.R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties // Mater. Sci. Tech., 2006, v. 22, p.p. 807-817
40. Chae D.W., Kim B.C. Effects of zinc oxide nanoparticles on the physical properties of polyacrylonitrile // Journal of Applied Polymer Science, 2005, v. 99, No 4, p.p. 1854-1858
41. Charlesby A. Atomic radiation and polymers. New York: Pergamon press, 1960, p. 520
42. Charlesby A., Pinner S.H. Analysis of the solubility behavior of irradiated polyethylene and other polymers // Proceedings of the Royal Society., 1959 v. 249, p.p. 367–386

43. Cheng D.C.H., Kruszewski A.P., Senior, J.R. et. al. The effect of particle size distribution on the rheology of an industrial suspension // J. Mater. Sci., 1990, v. 25, p.p. 353-373
44. Chimelwski A., Haji-Saeid M. Radiation processing technologies: Past, present and future. // Radiation Physics and Chemistry., 2004, v. 71, p. 17-21
45. Chmielewski A.G., Haji-Saeid M. Ahmed S. Progress in radiation processing of polymers // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2005, v. 236, 44–54
46. Choi D., Kader M.A., Cho B-H. et. al. Vulcanization kinetics of nitrile rubber/layered clay nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science., 2005 v. 98, p.p. 1688–1696
47. Choudbury H., Stedeford T., Donohue J. et. al. EPA Toxicological Review of Zinc and Compounds, Washington: U.S. Environmental Protection Agency Washington D.C., 2005, p. 71
48. Cleland M., Parks L. Medium and high energy electron beam radiation processing equipment for commercial applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research., 2003, v. 208, p.p. 7-89
49. Coqueret X., Lopitiaux G., Boursereau F. et. al. 5th International symposium on ionizing radiation and polymers, Sainte-Adele, Canada, September 21–26, 2002.
50. Coran A.Y. Vulcanization: Conventional and dynamic // Rubber Chemistry and Technology., 1995, v. 68, p.p. 351-375
51. Coran A.Y., Patel R., Rubber-thermoplastic Compositions. Part II. NBR-Nylon Thermoplastic Elastomer Compositions // Rubber Chem. Technol., 1980, v. 53, p.p. 781-794
52. Costin R., Nagel W., Ekwall R. New metallic coagents for curing elastomers // Rubber Chemistry and Technology., 1991, v. 64, p.p. 152-161
53. Datta, G.R., Baarle van B., Noordermeer J. W. M. Activators in accelerated sulfur vulcanization. Rubber chemistry and technology., 2004, v. 77, No 3, p.p. 512-541

54. Deng P., Liu M., Zhang W., Sun J., Preparation and pyysical properties of enhanced radiation induced crosslinking of ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B258, 357-361(2007)
55. Drobny J. G., Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications, William Andrew, 2012, p. 320
56. Dunn J.R. Handbook of Elastomers Carboxylated rubber. New York: Marcel Dekker, 2001, p. 561–590 Flory P. J., Rehner J. Statistical mechanics of crosslinked polymer networks. II. Swelling // Journal of Chemical Physics., 1943, v.11, p.p. 521-526
57. Dunn J.R. Handbook of Elastomers Carboxylated rubber. New York: Marcel Dekker, 2001, p. 561–590
58. E. Manaila, D. Martin, G. Craciun, D. Ighigeanu, C. Matei, C. Oproiu, Polymer Bulletin, 71 (1), p. 57–82 (2014).
59. Ehabe E., Bonfils F., Aymard C. et. al. Modelling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber // Polym. Testing., 2005, v. 24, No 5, p.p. 620-627
60. El-Nemr F.K. Effect of Different Curing Systems on the Mechanical and Physical-Chemical Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanisates // Materials and Design., 2011, v. 32, p.p. 3361-3369
61. Elshereafy E., Mohamed M.A., Zayat M.M. et. al. Gamma radiation curing of nitrile rubber/high density polyethylene blends // Radiation Chemistry, Radiochemistry and Nuclear Chemistry., 2012, v. 293, No 3, p.p. 941-947
62. Erjun T., Guoxiang C., Xiaolu M. Preparation of nano ZnO-PMMA composite particles via grafting of the copolymer on to the surface of zinc oxide nanoparticles // Powder Technology, 2006, v.161, p.p. 209-214
63. Eshwaran B., Basu D., Kutlu B., Leuteritz A., Stearate Modified Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxides and Acrylonitrile Butadiene Rubber Nanocomposites // Polymer-Plastics Technology and Engineering., 2014, v. 53, No 1, p.p. 5-73

64. Feldman D. Elastomer Nanocomposite; Properties // Journal of Macromolecular Science, Part A, 2012, v. 49, No 9, 784–793
65. Feldman D., Barbalata A. Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications. London: Chapman & Hall, 1996, p. 153-155.
66. Flory P. J., Rehner J. Statistical mechanics of crosslinked polymer networks. II. Swelling // Journal of Chemical Physics., 1943, v.11, p.p. 521-526
67. Flory P. J., Rehner J. Statistical mechanics of crosslinked polymer networks. II. Swelling // Journal of Chemical Physics., 1943, v.11, p.p. 521-526
68. Flory P.J., Rehner J.I., J. Chem. Phys., 11, 1943, p. 512-520
69. Forsythe J. S., Hill D. J. T., The radiation chemistry of fluoropolymers, Progress in Polymer Science Science, 25, 101-136, 2000
70. Forsythe J.S., Hill D.J.T., The radiation chemistry of fluoropolymers // Progress in Polymer Science Science., 2000, v. 25, p.p. 101-136
71. Fu Q., Wang G.H., Xu X.A Study on Structure and Properties of HDPE/NBR Blends. Chem // J. Chin. Univ., 1990, v. 11, p.p. 1273-1277
72. Fu Q., Wang G.H., Xu X.A Study on Structure and Properties of HDPE/NBR Blends. Chem // J. Chin. Univ., 1990, v. 11, p.p. 1273-1277
73. Fuchs B., Lappan U., Lunkwitz K. et. al. Radiochemical yields for crosslinks and branches in radiation-modified poly (tetrafluoroethylene) // Macromolecules, 2002, v. 35, p.p. 9079-9082
74. G. Marković, M. Marinović-Cincović , V. Jovanović, S. Samaržija-Jovanović, J. Budinski- Simendić, The effect of gamma radiation on the ageing of sulfur cured NR/CSM and NBR/CSM rubber blends reinforced by carbon black, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly 15 (4), 291–298 (2009)
75. G. Zarrena, B. Nisara, F. Sher, Synthesis of anthraquinone-based electroactive polymers: a critical review, J. Materials Today Sustainability 5, (2019)

76. George J., Varguhese K.T., Thomas V.S. Dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of polyethylene and nitrile rubber // *Polym.*, 2000, v. 41, p.p. 1507-1517
77. Gomes A.C.O., Oliveira M.G., Paranhos C.M. et. al. Thermal protection of polyamide-6/acrylonitrile-butadiene rubber thermoplastic-vulcanizates: influence of type and content on blend properties // *Rubber Chemistry and Technology.*, 2013, v. 86, No 2, p.p. 286-298
78. H. Youssef, Z.Ali, and K.El-Nemr, "Effect of ionizing radiation on the properties of acrylonitrile butadiene rubber/clay nanocomposites ".
79. H.A. Youssef, Electron beam irradiation of polycarbonate reinforced acrylonitrile butadiene rubber, 2009, *Reactive and Functional Polymers*, *Reactive and Functional Polymers* 69(8):623-629
80. H.Chen, T.Sasaki, F Yoshii,K.Makuuchi, 17, 174-179, (1999)
81. Haque, M.E., Dafader, N.C., Akhtar, F. & Ahmad, M.U. 1996. Radiation dose required for the vulcanization of natural rubber latex. *Radiation Physics and Chemistry* 48 (4): 505- 510.
82. He X., Shi X., Hoch M., Gögelein C. Mechanical properties of carbon black filled hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber for packer compounds. *PolymerTesting*, 53, 257–266 (2016).
83. Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N et. al. Activators in accelerated sulfur vulcanization, *Rub. Chem. and Technol.*, v. 77, No. 3, p. 512-541 (2005).
84. Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N et. al. Activators in accelerated sulfur vulcanization // *Rub. Chem. and Technol.*, 2005, v. 77, No. 3, p.p. 512-541
85. Inoue, T. & Suzuki, T. 1995. Selective crosslinking in polymer blends III. The effects of the crosslinking of dispersed EPDM particles on the impact of PP/EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science* 56: 1113-1125.

86. Ivanov, V.S., Migunova, I.I. & Kalina, N.A. 1996. Radiation processing of polymer insulators: A method for improving their properties and performance. *Polymer Engineering & Science* 36(14): 1941-1949.
87. J. E. Mark, B. Erman, C. M. Roland, *The Science and Technology of Rubber*, UK- Elsevier Inc (2013)
88. J. Rosiak, *Radiation Physics and Chemistry*, 51, p. 13-17 (1998).
89. Jantaramaha, Jakkrit, et al. "Thermal and Mechanical Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber Modified Polybenzoxazine as Frictional Materials." *Key Engineering Materials*, vol. 659, 2015, pp. 511–515.
90. Jayasuriya, M.M., Makuuchi, K. & Yoshi, F. 2001. Radiation vulcanization of natural rubber latex using TMPTMA and PEA. *European Polymer Journal* 37: 93-98.
91. Jovanovic´ V, Samarzija-Jovanovic S, Budinski-SimendicJ, et al. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. *Compos B: Eng*, v. 45, No 1, p. 333–340 (2013).
92. K. J. İvin, *Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods*, Ed. John Wiley, (1980)
93. K. J.İvin *Structural studies of macromolecules by spectroscopic methods*, London-New York, Ed. John Wiley (1980).
94. K. Makuuchi, S. Cheng, *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*, John Wiley & Sons, (2012)
95. K.J.İvin *Structural studies of macromolecules by spectroscopic methods*, London-New York, Ed. John Wiley (1980).
96. K.Makuuchi, S.Cheng *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, (2012).
97. Klier I., Vokal A., *Radiation crosslinking of polyvinylidene fluoride* *Radiation Physics and Chemistry*, 38, 457-460 (1991)
98. Kornev A.E., Bukanov, A.M.Sheverdyayev, O.N. *Technology of elastomeric materials*. M.: Exim,. p.141-143 (2000).
99. L. Belami, *IR Spectrums of complex molecules*, 590, (1963)

100. Liu M., Deng P., Sun G., Zhang W., Sun J., Dong L., Radiation effect of ethylene vinyl alcohol copolymer, *Journal of Radiation Research and Radiation Process*, 24, 337-340 (2006)
101. M. M. Hassan, R. O Aly, A. El-Ghandour, H. A Abdelnaby, 2013. Effect of gamma irradiation on some properties of reclaimed rubber/nitrile-butadiene rubber blend and its swelling in motor and brake oils, *J. of Elastomers and Plastics* 45 (1), 77-94, (2009)
102. M.M.Mamedov., *Fundamentals of technology of synthesis, processing and vulcanization of NBR.*, Lap Lambert. Academic Publishing, 351 p. (2016)
103. M.M.Mamedov., *Fundamentals of technology of synthesis, processing and vulcanization of NBR.*, Lap Lambert. Academic Publishing, 351 p. (2016)
104. Makuuchi K., Cheng S. *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2012
105. Makuuchi K., Hagiwara M., *Radiation vulcanization of natural rubber latex with polyfunctional monomers*, *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 965-976 (1984)
106. Makuuchi K., Yoshii F., Gunewardena J. A. G. S. G., *Radiation vulcanization of NR latex with low energy electron beams*, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 46, Issues 4–6, Part 2, 12 September 1995, Pages 979-982
107. Malinova P., Nikolov R., Dishovski N., and Lakov L. *Modification of carbon-containing fillers for elastomers*, *Kautschuk & Gummi Kunstst*, v. 57, No. 9, p. 443–445 (2004).
108. Mammadov S. M., Rzayeva S.A., Gojayeva T.F. et. al. *Investigations of the influence of chlorine contained aromatic and maleimide compounds on the structure of the vulcanizates net on the base of polyblend and the creation technology of heat and radiation durable materials // American Journal of Polymer Science*, 2014, v. 4, No 2, p.p. 32-39
109. Mammadov Sh.M., *Fundamentals of technology of synthesis, processing and vulcanization of NBR.*, Lap Lambert. Academic Publishing, 351 p. (2016).

110. Mammadov Sh.M., Garibov A.A., et. al. Radiolysis of butadiene-nitrile blend with polyvinylchloride // Chemistry of High Energy, 2010, v.44, No 4, p.p.298-301
111. Manaila E. et al., Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers // Polymer Bulletin, 2014, v. 71, No 1, p.p. 57–82
112. Markovic G., Marinovic-Cincovic M., Jovanovic V. et. al. The effect of gamma radiation on the ageing of sulfur cured NR/CSM and NBR/CSM rubber blends reinforced by carbon black // Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2009, v.15 No 4, p.p. 291-98
113. Miller, S. M., Roberts, R., & Vale, R. L. (1962). Use of dimaleimides as accelerators for the radiation-induced vulcanization of hydrocarbon polymers. Journal of Polymer Science, 58(166), 737–754. doi:10.1002/pol.1962.1205816645
114. N. A. Shaltout, M. M. AbouZeid, M. A. Mohamed, A. A. El Miligy, E. M. A. Bary, Radiation Vulcanization of Nitrile Butadiene Rubber/Butadiene Rubber Blends, J. of Macromol. Sci.1, 225-231, (2008)
115. Nagasawa, N. Yagi, T. Kume, T. Yoshii, F., Radiation Crosslinking of Carboxymethyl Starch, Carbohydrate Polymers, Volume 58, Issue 2, 19 November 2004, Pages 109-11
116. Novakovic, L., Markovic, V., Gal, O. & Stannett, V.T. 1986. Thermochemical behavior of stabilized PE irradiated with γ -rays. Rubber Chemistry and Technology 27: 1-5.
117. O. Keefe, F. Jerome, Identification of polymers by IR spectroscopy, Rubber World, (2004)
118. Olejniczak, J., Rosiak, J. and Charlesby, A. (1991). Gel/dose curves fbr polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission. Radiation Physics and Chemistry' 37, 499.
119. Pal K., Rajasekar R., Kang D.J., Zhang Z.X., Pal S.K., Das C.K., et al. Influence of carbon blacks on butadiene rubber/high styrene rubber/natural rubber with nanosilica: morphology and wear. MaterDes, v. 3, No 11, p. 56–64(2010).

120. R. Crompton, Determination of additives in polymers and Rubbers, *Rapra Technology* 68, (2007)
121. R. J. Flory, J. I. Rehner, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks, *Rubberlike Elasticity*, *J. Chem. Phys.* 11, 512-520, (1943)
122. R. J. Wood, A. K. Pikaev, *Appl. Radiat. Chem. process.*, 351, (1994)
123. R. J. Woods, A. K. Pikaev. *Applied radiation chemistry: radiation processing*. J. Wiley, Science, 535, (1994)
124. R.F. Khankishiyeva, S.M. Mammadov, H.N. Akhundzada, J.S. Mammadov, A.I. Azadaliyev, P.I. Ismayilova, G.A. Mammadova, Comparative study of the effect of gamma-radiation on the structural and thermophysical properties of nitrile-butadiene rubber filled with different nanometal oxides, *Problems of Atomic Science and Technology* 125 (2), 39-46, (2020)
125. R.J. Woods, A.K. Pikayev. *Applied radiation chemistry: radiation processing*. J. Wiley, Science, 535 p. (1994)
126. R.Vitiello, R.Tesser, R.Turco, E.Santacesaria, G.Compagnone, et. al., *International journal of polymer analysis and characterization*, 22,p. 1-13. (2017).
127. Reznichenko S.V., Morozova Y.L. *Big reference book of a rubber scientist*. P. 1. Rubberand ingredients. M. Techinform MAI, p. 527 (2012).
128. Rosiak J. Gel/sol analysis of irradiated polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 51, 13-17 (1998)
129. S Ahmed, A. A Basfar, Influence of benzoic acid on thermal, crystallization and mechanical properties of isotactic polypropylene under irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*
130. S. M. Mamedov, F. I. Yadreev, E. M. Rivin, *Butadien-nitrilnye kauchuki I reziny na ikh osnove* (Eng: Butadiene-Acrylonitrile Rubbers and Vulcanizates Based on Them), Elm, (1991)
131. S. M. Mammadov, A. A. Garibov, S. A. Rzaeva, F. I. Yadreev, O. V. Sigov, The Radiation Vulcanization of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber. *International Polymer Science and Technology* 42 (6), 7–10, (2015)

132. S. M. Mammadov, Fundamentals of technology of synthesis, processing and vulcanization of NBR, Lap Lambert. Academic Publishing, 351, (2016)
133. S. Schaal, A. Y. Coran, S. K. Mowdood, Rubber Chem. Technol., 73 (2), 2463, (2000)
134. S.M Robert, C.Rebecca, S.William et. al., J. Polymer degradation and stability, 80 (3), p. 51-59 (2003).
135. S.M. Mamedov, V.Y. Gasanov, G.Z. Velibekova, A.A. Garibov, High Energy Chemistry, vo. 44, Is. 4, 268-271 (2010)
136. S.M. Mammadov, S.A.Rzayeva, A.A. Garibov, O.H. Akperov, American Journal of Polymer Science 2(5), 122-128 (2012)
137. Sen M., Çopuroğlu M. Influence of gamma irradiation on the ageing characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture, Thermal Analysis and Calorimetry, v. 86, No 1, p. 223-227 (2006).
138. Sh.M. Mammadli, Nuclear chemistry and radiation - chemical processes, Baku. AGPU-410 p. (2019)
139. Shaltout N. A., Zeid M. M. A., Mohamed M. A. et. al. Radiation Vulcanization of Nitrile Butadiene Rubber/Butadiene Rubber Blends // Journal of Macromolecular Science, Part A, 2008, v. 45, No 3, p.p. 225-231
140. Shukushima S., Hayami h., Nishimoto S., Modification of radiation crosslinked polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, 60, 489-493 (2001)
141. Sun J., The effect of chain flexibility and chain mobility on radiation-dose crosslinking of polymers, Radiation Physics and Chemistry, 60, 445-451 (2001)
142. T Yasin, S Ahmed, F Yoshii, K Makuuchi, Radiation vulcanization of acrylonitrile–butadiene rubber with polyfunctional monomers, Reactive and Functional Polymers 53 (2-3), 173-181, 2002
143. T Yasin, S Ahmed, M Ahmed, F Yoshii, Effect of concentration of polyfunctional monomers on physical properties of acrylonitrile–butadiene rubber under electron-beam irradiation, Radiation Physics and Chemistry 73 (3), 155-158, 2005

144. V. T. Kagiya, K. Takemoto, Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry, 10, p. 795-810, (1976).
145. Vatansever N., Polat S. Effect of zinc oxide type on ageing properties of styrene butadiene rubber compounds // Materials & Design.,2010, v. 31, No 3, p.p. 1533-1539
146. Vijayabaskar V., Stephan M., Kalaivani S. et. al. Influence of Radiation Temperature on the Crosslinking of Nitrile Rubber by Electron Beam Irradiation // Rad. Phys. Chem., 2008, v. 77, p.p. 511-521
147. Vijayabaskar V., Tikku V., Bhowmick A. K., Electron beam modification and crosslinking^ Influence of nitrile and carboxyl contents and level of unsaturation on structure and properties of nitrile rubber., radiation Physics and Chemistry, 75, 1267-1271 (2007)
148. Wang L.L., Zhang L.Q., Tian M. Mechanical and tribological properties of acrylonitrile–butadiene rubber filled with graphite and carbon black. Materials & Design, v. 39, p. 450–457 (2012).
149. Wolff, S., Wang M.J. Filler—Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement. RubberChemistryandTechnology, v.65 No 2, p. 329–342(1992).
150. Yasin T., Ahmed S., Yoshii F. et. al. Radiation vulcanization of acrylonitrile–butadiene rubber with polyfunctional monomers // Reactive and Functional Polymers., 2002, v. 53, No 2-3, p.p. 173-181
151. Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii, F. & Makuuchi, K. Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile–butadiene rubber, Reactive & Functional Polymers, 57 (2003) 113–118
152. Zhang W., Sun J., Qian B., Structure effect on the sol fraction-dose relationship in radiation crosslinking of polymers, Polymer Communications, 1, 17-25 (1985)

Qəbul edilmiş qısaltmaların siyahısı

XTAB – xlortərkibli aromatik birləşmələr

BNK – butadien nitril kauçuk

DSXB – disulfixlorid benzol

EQ-5 – epoksidienli qətran

DAFST –diaminfenilsim triazin

İQS – infraqırmızı spektroskopiya

MK – molekulyar kütlə

KAB – kiçikmolekullu aromatik birləşmələr

DE – doymamış elastomer

KRQB – kiçikmolekullu reaksiyaqabiliyyətli birləşmələr

PFM – polifunksional monomerlər

PEX – plasto-elastik xassələr

RKÇ – radiasiya kimyəvi çıxım

CTC – сверх тонкая структура

TK – texniki karbon

KKG – karbon kauçuk geli

EM – elastomer materialları

EQ – elastomer qarışığı

SEM – skanedici elektron mikroskopu

TQA – termoqravimetrik analiz

DSK – differensial skanedici kalorimetr

kQr – kiloqrey

K – Kelvin