AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

RADİASİYA-KİMYƏVİ ÜSULLA BUTADİEN-NİTRİL BİRGƏ POLİMERİ VƏ METAL OKSİD NANOHİSSƏCİKLƏRİ ƏSASINDA ALINMIŞ KOMPOZİTLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

İxtisas: 2225.01 – Radiasiya materialşünaslığı (kimya)
2305.01 – Nüvə kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Rəna Faik qızı Xankişiyeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2022

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

Elmi rəhbər: – kimya elmləri doktoru
Şiraz Məcnun oğlu Məmmədov

Rəsmi opponentlər: – kimya elmləri doktoru,
AMEA-nın həqiqi üzvü, akademik
Adil Abdulxalıq oğlu Qəribov

– kimya elmləri doktoru, professor
Minavər Cəfər qızı İbrahimova

– kimya elmləri namizədi
Hikmət Məmmədrza oğlu Hacıyev

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

Dissertasiya şurasının sədri:

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

Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

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

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent
______________________ **Arzu İslam oğlu Nəcəfov**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Son illərdə, elastomer materialların tətbiq sahələrinin artması ilə əlaqədar müxtəlif həlledicilərə, benzin və yağlara qarşı, həmçinin yüksək və aşağı temperaturların təsirindən köhnəlməyə davamlı materialların alınmasına tələbat artmışdır. Polyar nitril qrupuna malik olan butadien nitril kauçuku (BNK), neft əsaslı yanacaqlara, həlledicilərə, müxtəlif mənşəli yağlara və turşulara qarşı davamlı, yüksək elektrik xassələrinə və metallara yapışma xüsusiyyətinə malik olduğu üçün maşınqayırma, gəmiqayırma, elektrotexnika və neft emalı sənayesində geniş istifadə olunmaqdadır. BNK əsaslı vulkanizatlardan əsasən, aqresseiv mühitdə uzunmüddət işləyən, yüksək dinamiki və mexaniki davmlılığa malik, hermetik (sıxlaşdırıcı) materiallar, örtüklər, ayaqqabı altıqları, rezin borular, kabel və naqillər üçün izolyasiya materialları istehsalında istifadə olunur.

Hazırda rezin sənayesində çoxkomponentli qarışıqlardan istifadə edilir ki, bu zaman ətrafa mühitə yayılan istesal tullantıları ekoloji problemlərə səbəb olur. Avropa İttifaqının (Aİ) verdiyi məlumatlara görə, rezin sənayesində sürətləndirici kimi ilə təxminən 100 min ton ZnO və digər sink tərkibli kimyəvi əlavələr istehlak edilir[1]. Məhsullarda sinkin istifadəsini azaltmaq məqsədilə Aİ tərəfindən “Eko Sink” konsepsiyası işlənib hazırlanmışdır.

Xüsusi səth saəsi kiçik olan mikra ölçülü ZnO-in yalnız kiçik bir hissəsi sürətləndirici kimi polimerlə reaksiyaya daxil olur. Nəticədə, bu birləşmənin böyük hissəsi vulkanizatın tərkibində mexaniki qarışıq olaraq qalır və sonradan ətraf mühitə yayılır və canlı orqanizmlər üçün zəhərli hesab olunur. Bu baxımdan, son illərdə rezin məmulatların istehsalçıları kimyəvi maddələrin qatılığını minimuma endirməyə imkan verən, yeni texnoloji üsullarla az komponentli qarışıqlardan

---

[1] *Charles, W.M.B., Marja E.J.P., Dick T.H.M.S // The european union risk assessment on zinc and zinc compounds: The process and the facts. –2005. Vol. 1(4), –p. 301–319.*

istifadə etməklə, yaxşılaşdırılmış xassələrə malik rezin materialların alınmasında maraqlıdırlar. Elastomer materialların texnoloji-emal prosesinə və istismar xassələrinə qoyulan tələblərin sərtləşməsi, butadien-nitril birgə polimeri (BNK) əsaslı elastomerlərin ənənəvi yolla sintezinə alternativ olacaq, yeni texnoloji üsullara ehtiyac yaratmışdır. Qeyd edək ki, BNK, yüksək enerjili radiasiyanın təsiri ilə tikilə bilən (vulkanlaşan) polimerdir[2].

Kauçukların radiasiya ilə vulkanizasiyası, kükürdlü vulkanlaşmada istifadə olunan, müxtəlif birləşmələrin əlavə edilməsinə ehtiyac olmadan, yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik qiymətli məhsul əldə etmək üçün perspektivli üsuldur. Bu texnologiyanın əsas üstünlüklərindən biri də ənənəvi vulkanlaşmada geniş istifadə olunan və ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olan kükürddən və ditiokarbamatlardan istifadə edilməməsidir. ionlaşdırıcı şüaların təsiri altında kauçukda ionlaşma prosesi baş verir ki, nəticədə əmələ gələn ionlar və sərbəst elektronlar radikallara və ion-radikallara çevrilir. Onların qarşılıqlı təsiri isə öz növbəsində polimerizasiya mərkəzlərinin sayını artırır və mürəkkəb kimyəvi reaksiyalara – tikilməyə, destruksiya və s. səbəb olur. Tikilmə zamanı əmələ gələn C-C çarpaz kimyəvi əlaqələri, alınan vulkanizatların quruluş, fiziki-meaniki xassələrinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Beləki, yüksək enerjili ionlaşdırıcı şüaların təsiri altında kauçukda ionlaşma prosesi baş verir ki, nəticədə əmələ gələn ionlar və sərbəst elektronlar radikallara və ion-radikallara çevrilir. Onların qarşılıqlı təsiri isə öz növbəsində polimerizasiya mərkəzlərinin sayını artırır və mürəkkəb kimyəvi reaksiyalara – tikilməyə, destruksiya və s. səbəb olur. Tikilmə zamanı əmələ gələn C-C çarpaz kimyəvi əlaqələri, alınan vulkanizatların fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Bu halda, sistemə yüklü hissəcikləri “tutan” doldurucular daxil etməklə, vulkanlaşma prosesinin sürətini idarə etmək və ya şüalanmış

[2] *Mammadov S. M. Fundamentals of synthesis, processing and vulcanization of nitrile-butadiene rubbers. Germany: Lap Lambert, 2015, p. 650.*

polimerin dielektrik, elektrik və istilik xüsusiyyətlərini dəyişmək mümkündür.

Bu zaman nanotexnologiyanın tətbiqi yaxşılaşdırılmış xassələrə malik, yeni funksional polimer materialların alınmasına imkan verir. Həmçinin, radiasiya dozasının artması ilə nanohissəciklərin ölçüsünün kiçilməsi və dispersliyinin artması da son illərdə aparılan elmi araşdırmalardan məlumdur. Nanotexnologiyanın tətbiqi, yaxşılaşdırılmış xassələrə malik, yeni funksional polimer materialların alınmasına imkan verir. Şüalanma, vulkanizatlarda malekulyar kütlənin və dinamik xüsusiyyətlərin artmasına səbəb olan adsorbsiya tipli əlavə əlaqələrin yaranmasına da gətirə bilər. Beləki, radiasiyanın təsiri nəticəsində, nanohissəciklərin səthinə polimerin kiçikmolekulları adsorbsiya olunur və doldurucu-matris arasında "keçid təbəqə" əmələ gəlir. Bu, qeyri-homogen sıxlıqlı laydan keçən γ–kvantları müxtəlif miqdarda ikincili elektronların meydana gəlməsinə səbəb olur. Həmçinin, polimerə daxil edilən nanohissəciyin özü də γ–şüalarının təsirinə məruz qaldıqda enerji udma mərkəzi kimi çıxış edə bilir. Beləki, γ–şüa enerjisinin udulması nanohissəciklərin kinetik enerjisini artırır ki, bu da əsas polimer zəncirində onların kiçik molekullu birləşmələrlə əlavə koordinasion əlaqlərinin yaranmasına səbəb olur. Ədəbiyyatda radiasiya üsulu ilə alınan kompozitlərin xassələrinə temperaturun təsiri haqqında məlumatlar azdır. Nanoölçülü metal oksid doldurucularının radiasiya vulkanizasiyası zamanı tikilmə prosesində rolu və BNK əsaslı kompozitlərin fiziki-mexaniki və istismar xassələrinə təsiri məsələlərinə həm nəzəri, həm də praktiki cəhətdən az diqqət yetirilmişdir. BNK-nın nanohissəciklərin iştirakı ilə radiasiyanın təsiri ilə tikilmə prosesinin mexanizmi faktiki olaraq tədqiq edilmişdir. Beləliklə, problemin elmi, ekoloji və tətbiqi nöqteyi-nəzərdən aktuallığı, onun tədqiq səviyyəsinin qeyri-kafi olması mövzunun seçilməsini, bu tədqiqatın məqsəd və vəzifələrini müəyyən etmişdir.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri: Dissertasiya işinin əsas məqsədi, butadien nitril birgə polimeri əsasında üç müxtəlif nanooksidin (ZnO, Al_2O_3 və ZrO_2) iştirakı ilə, radiasiya–kimyəvi

texnoloji üsul ilə, fiziki-mexaniki, elektrofiziki və termiki xassələri kompleks yaxşılaşdırılmış elastomer materialların alınması olmuşdur.

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

- BNK əsasında nanokompozitlərin vulkanlaşdırılması üçün yeni perspektivli texnoloji üsulların işlənib hazırlanması;
- Tikici agent 1,3-disulfoxlorid benzolun (DSXB) iştirakı ilə elastomer qarışıqların radiasiya-kimyəvi üsulla vulkanlaşma prosesinə üç müxtəlif nanooksidin (ZnO, Al_2O_3 və ZrO_2) aktivator kimi təsiri və müqayisəli tədqiq edilməsi;
- Kompozitlərin quruluş xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi, xloraromatik birləşmə və metal nanooksidlərin iştirakı ilə BNK-da gedən tikilmə prosesinin əsas mexanizm elementlərinin aydınlaşdırılması;
- BNK, tikici agent, sensibilizator, doldurucu və plastifikatorun əsasında radiasiya-kimyəvi üsulla alınmış elastomer materialların fiziki-mexaniki və istismar xassələrinə ZnO, Al_2O_3 və ZrO_2 nanohissəciklərinin təsirinin müqayisəli tədqiqi;
- BNK və doldurucu metal nanooksidləri əsasında alınmış kompozit sistemlərin quruluş morfologiyasına ionlaşdırıcı γ-şüalanmanın təsirinin öyrənilməsi;
- Aparılmış tədqiqatların müqayisəli təhlilini nəzərə alaraq, BNK əsasında nanometal oksidlərinin iştirakı ilə reoloji, fiziki-mexaniki, dinamiki və termiki xassələri yaxşılaşdırılmış, aqressiv maye mühitdə (dəniz suyu və neft məhlulu) istifadə oluna bilən, sıxlaşdırıcı elastomer materialın optimal tərkibinin və vulkanlaşma şəraitinin təklif olunması;

Tədqiqatın obyekti və metodları: Dissertasiya işinin obyekti kimi butadien və akrilonitrilin birgəpolimerləşmə məhsulu olan SKN-40 markalı butadien nitril kauçuku (BNK) seçilmişdir. Aktivləşdirici kimi üç fərqli metal oksidləri ZnO (20-25 nm), Al_2O_3 (20-30 nm) və ZrO_2 (20-30 nm) tədqiq olunmuşdur. Vulkanlaşma proseslərində tikici agent kimi xlor üzvi birləşmə və sensibilizator kimi triazin birləşmələri, plastifikator kimi mazut:bitum qarışığından və doldurucu kimi texniki karbon istifadə edilmişdir. Kompozitlərin termiki emal

prosesləri termiki presdə, γ-şüalandırması MRX-γ-25M markalı Co^{60} izotoplu qurğuda aparılmışdır. Tədqiqat zamanı zol-gel analiz metodu ilə kompozitin fəza torunun quruluş parametrləri, Muniyə görə özlülüyə əsasən (Monsanto reometri 1500S) vulkanlaşma prosesinin kinetik parametrləri, Flori-Rener nəzəriyyəsinə və Mark-Xauvink düsturlarına əsasən xarakterik özlülükləri (Ubellode VPJ-2), molekul kütləsi, cərgəli əlaqələr, tikilmə dərəcəsi, radiasiya çıxımı və digər reoloji, plasto-elastik xassələri analiz edilmişdir. Radiasiyanın, temperaturun və termoradiasiyanın kompozit materiala təsiri nəticəsində baş verən dəyişiklər, tikilmə mexanizmi, vulkanizatın morfoloji analizləri spektroloji metodlarla (SEM, XRD, İK Furye, UB-Gör və EPR) tədqiq olunmuşdur. Vulkanizatların mexaniki xassələri, həmçinin müxtəlif aqressiv mühitlərdə qocalması universal test cihazında, standartlara (ASTM və QOST) uyğun olaraq tədqiq edilmişdir. İstifadə olunan nanooksiddən asılı olaraq, nümunələrin termiki (TQA/DSK) və elektrofiziki xassələri (E7-20 (RLC)) müqayisəli şəkildə araşdırılmışdır.

Müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar:

- Tədqiqatın əsas təcrübi nəticələrinə əsasən, butadien-nitril birgəpolimeri əsasında radiasiya-kimyəvi yolla alınmış, vulkanizatlarda metal nanooksidlərinin, triazin və kiçikmolekullu xlorüzvi birləşmələrin rolu öyrənilmişdir.
- BNK əsaslı binar və kvazi sistemlər vulkanlaşması zamanı istifadə olunan metal oksidlərinin (ZnO, Al_2O_3, ZrO_2) aktivator kimi effektivlik sırası müəyyən olunmuşdur.
- Tədqiq olunan metal nanooksidlərinin və xlor tərkibli aromatik birləşmələrin BNK ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verdiyi ehtimal olunan reaksiya mexanizminin əsas elementlərinin izahı verilmişdir.
- Temperatur və ionlaşdırıcı γ-şüaların BNK əsaslı polimer nanokompozitlərinin səth morfologiyasına, doldurucuların ölçüsünə və disperslik dərəcəsinə təsiri qiymətləndirilmişdir.
- Çarpaz kimyəvi əlaqələrin (C-C, C-S_x-C) onların reoloji, fiziki-mexaniki, termiki və elektrofiziki xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

- Aqressiv mühitə davamlı, yüksək istismar xassələrinə malik, sıxlaşdırıcı elastomer materialın tərkibi (resepti) təklif olunmuşdur.

Tədqiqatın elmi yeniliyi

- Tədqiqatın elmi yeniliyi ilk dəfə radiasiya - kimyəvi texnologiyadan istifadə etməklə nanölçülü hissəciklərin (ZnO, Al_2O_3 və ZrO_2) və çoxfunksiyalı birləşmələrin iştirakı ilə butadien nitril kauçukunun modifikasiyası üçün elmi əsaslı texnoloji həllin işlənib hazırlanmasındadır.
- İlk dəfə olaraq, qadağanolunmuş zolağın eninə görə bir-birindən fərqlənən üç müxtəlif metal nanooksidin, vulkanlaşma prosesində aktivator kimi effektivlik sırası və onların quruluşları ilə aktivlikləri arasında əlaqə müəyyən edilmişdir.
- İlk dəfə olaraq, BNK əsasında, tikici agent kimi DSXB-nın iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi üsulla vulkanlaşma prosesinə, həmçinin alınmış materialların reoloji, fiziki-mexaniki, morfoloji, termiki və elektrofiziki xassələrinə ZnO, Al_2O_3 və ZrO_2 nanoölçülü metal oksidlərin təsiri öyrənilmişdir.
- Qamma şüalarının təsiri ilə öyrənilən nanokompozitin əmələ gəlməsi prosesinin ehtimal olunan mexanizmi izah edilmişdir.
- İlk dəfə olaraq nanoksidlərin iştirakı ilə radiasiya vulkanlaşma prosesində sensibilizator kimi 2,4-diamino-6-fenil sim-triazinin (DAFST) kompozitlərin fəza quruluş parametrlərinə və dozadan asılı olaraq tikilmə dərəcəsinə təsiri tədqiq edilmişdir.
- İlk dəfə olaraq nanoölçülü metal oksidlərinin iştirakı ilə BNK-nın radiasiya-kimyəvi vulkanlaşması ilə alınmış elastomer materialların fiziki, mexaniki və istismar xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti: Tədqiqat materialları və əldə edilmiş ümumiləşdirilmiş nəticələr, akademik araşdırmalar və nəzəri biliklər baxımından istifadə edilə bilər. Nanometal oksidlərinin, seçilmiş tikici agent, sensibilizator, plastifikator və doldurucunun (DSXB, DAFST, TK) iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi tikilməsinin tədqiqi nəticələri fiziki və mexaniki xüsusiyyətlərinə görə kükürdlü analoqlarından üstün olan elastomer materialları almağa imkan verir.

Alınmış nəticələr əsasında 80-120^{0}C arası dəniz suyu və neft məhlulunda köhnəlməyə qarşı, həmçinin, çoxsaylı deformasiyalara və dinamiki qüvvənin təsirinə davamlı olan, BNK-nın 100 kütlə hissəsinə görə rezin tərkibi müəyyən edilmişdir. Alınmış kompozitlər və elastomer materiallardan, neft və maşınqayırma sənayelərində sıxlaşdırıcı (kipləyici) material kimi istifadəsi tövsiyə oluna bilər. Yenilik və texniki həll Azərbaycan Respublikası Əqli Mülkiyyət Agentliyi tərəfindən **İ 2018 0063** nömrəli patenti ilə qorunur.

Tədqiqat işinin aprobasiyası və tətbiqi: Dissertasiya işinə aid AAK-ın beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləşmə sistemlərinə daxil olan (Web of Science və Chemical Abstract System) daxil olan dövri elmi nəşrlərdə dərc edilməsi tələb olunan ikisi təkmüəllifli olmaqla 5 məqalə (4 xarici, 1 yerli) nəşr olunub. Ümumilikdə, dissertasiya işi elmi 20 (5 məqalə, 1 patent və 14 tezis) əsərdə öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda göstəriln beynəlxalq və respublika miqyaslı elmi konfranslarda müzakirə edilmişdir: IX Международная научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Химии» (Баку–2015г.), Республиканская конференция, посвященная 90-летию академика Т. Н. Шахтахтинского (Баку–2015г.), X Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» (Алматы–2015г.), Материалы республиканской научной конференции «Химия высокомолекулярных соединений, органического синтеза и композиционных материалов», посвященной 50-летию Института полимерных материалов (Сумгаит–2016г.), IV International scientific conference of Young Researchers (Баку–2016г.), X Международная научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Химии» (Баку–2016г.), XX Республиканская научная конференция докторантов и молодых исследователей (Баку–2016 г.), IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку–2016), XI Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» Международная конференция «Ядро–2017» (Алматы–2017г.), I International scientific conference of young researchers (Баку–2017г.), XIV Международная научная конференция молодых

ученых «Молодежь в науке – 2017» (Минск–2017г.), XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, посвященная 75-летнему юбилею НИЦ "Курчатовский институт" (Москва–2018г.), V междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва–2019г.), III Международный научный форум «Ядерная наука и технологии” (Алматы–2021г.).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilat: Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun, “Polimerlərin radiasiya kimyası və texnologiyası laboratoriyasında və Təcrübə-sənaye zavodunda yerinə yetirilmişdir. Alınan kompozitlərin morfoloji xüsusiyyətləri Bakı Dövlət Universitetinin Nanotexnologiyalar Mərkəzində, termiki xassələri Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunda (Dubna) öyrənilmişdir.

Dissertasiyanın quruluşu, həcmi və əsas məzmunu. Dissertasiya giriş, beş fəsil, nəticə və istinad edilən 199 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Əsərin ümumi həcmi 192 səhifədən, o cümlədən 108 səhifə mətndən (222720 işarə), 65 şəkil və 23 cədvəldən ibarətdir.

Girişdə dissertasiya mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqat işinin məqsədi, qoyulan məqsədə nail olmaq üçün həll edilən məsələlər, müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar, tədqiqatın elmi yeniliyi, dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi yer, aprobasiyası, praktiki və elmi əhəmiyyəti haqqında məlumat təqdim edilmişdir.

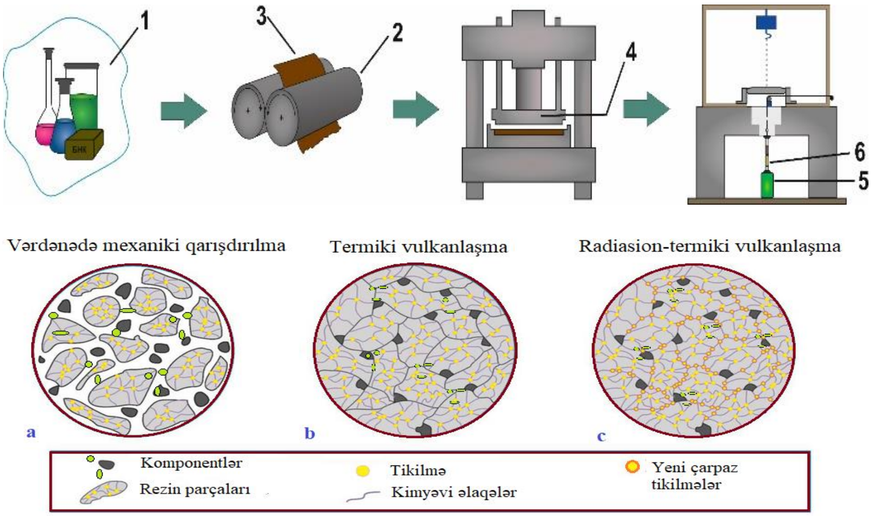
I fəsil, dissertasiyanın mövzusunu əhatə edən elmi ədəbiyyatın təhlilinə həsr edilmişdir. Burada, ionlaşdırıcı şüaların müxtəlif elastomerlərin vulkanlaşma prosesinə, həmçinin alınmış materialların fiziki-mexaniki və elektrofiziki xassələrinə təsiri istiqamətində aparılan tədqiqat işləri araşdırılmışdır. Son illərdə aktuallaşan, nanoölçülü hissəciklərin və müxtəlif xlorüzvi birləşmələrin rezin texnologiyasında tətbiqi məsələləri haqqında ədəbiyyat xülasəsi verilmişdir. Aparılan elmi araşdırmalar nəticəsində həlli tələb olunan məsələlər əsasında dissertasiya işinin məqsədi müəyyən edilmişdir.

II fəsildə BNK əsaslı qarışıqların tərkibi (cədvəl 1.), komponentlərin xassələri və xüsusiyyətləri, həmçinin, termiki,

radiasiya və termo-radiasiya üsulu ilə vulkanizatların alınmasının texnoloji parametrləri və prosesin sxemi təsvir edilmişdir (şək.1.).

Cədvəl 1.Tədqiq olunan BNK əsaslı qarışıqların tərkibi

Polimer sistemə daxil olan birləşmələr	Kauçukun 100 küt.h.-nə görə götürülmüş tərkib														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
BNK	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kükürd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2
DSXB	-	4.0	4.0	4.0	-	4.0	4.0	4.0	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	4.0	4.0	-	-
Al_2O_3	-	-	-	-	4.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-
ZrO_2	-	-	-	-	-	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	-	-	4.0
П-324	-	-	-	50.0	-	-	-	50.0	-	-	-	50.0	50.0	50.0	50.0
DAFST	-	-	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Mazut	-	-	-	3.0	-	-	-	3.0	-	-	-	3.0	3.0	3.0	3.0
Bitum	-	-	-	5.0	-	-	-	5.0	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0



Şəkil 1. Vulkanizatların alınmasının texnoloji parametrləri və prosesin sxemi: 1 - inqrediyentlər; 2- komponentləri qarışdırmaq üçün vərdənə; 3 - rezin qarışıq; 4 - hidravlik pres; 5 - Co^{60} mənbəyi; 6 - nümunələr olan ampula

Vulkanlaşma rejimləri: Termiki vulkanlaşma – 423Kx40'; Radiasiya vulkanlaşma – D=0–500kQr; Termoradiasiya vulkanlaşma – 423K x 5 dəq., 250 kQr

III fəsildə bir-birindən qadağan olunmuş zolağın eninə görə fərqlənən üç nanooksidin (ZnO, Al_2O_3 və ZrO_2) BNK əsaslı binar və kvazi sistemlərin reoloji, quruluş parametrelərinə və plastikləşmə xüsusiyyətinə (vulkanlaşma parametrləri) təsiri müqayisəli tədqiq edilmişdir. Tədqiqat obyekti kimi ZnO (20-25 nm), Al_2O_3 (20-30 nm) və ZrO_2 (20-30 nm) seçilməsi nanohissəciklərin qadağan olunmuş zolağın eni (müvafiq olaraq 3,37, 8,58 və 5,15 eV) və polyarizasiya qabiliyyətini müəyyən edən, elektronmənfiliklərinin fərqi ilə əsaslandırılır. Xüsusi səth sahəsindən asılı olaraq, oksidlərin adsorbsiya qabiliyyətinin müxtəlif olması da nəzərə alınmışdır. Bu, vasitəçi hissəciklərin iştirakı γ-kvantlarının bu materiallar tərəfindən effektiv udulmasını təmin edir və polimerlərin çarpaz tikilmsi prosesini aktivləşdirməyə imkan verir. Sadalanan amillərin təsirinin şərhi üçün aparılan təcrübələrdən alınan nəticələri təhlil edək. Nanooksid metalların iştirakı ilə vərdənədə aşağı temperaturda (323K) plastikasiya prosesi aparılmışdır. BNK əsasında alınan ikili, üçlü və kvazi sistemlərdəki quruluş və xassələrin dəyişiklikləri cədvəl 2. –də təsvir edilmişdir. Plastikasiya zamanı mexaniki destruksiya prosesinin üstünlüyünün əsas göstəricisi alınmış polimer qarışığının molekulyar çəkisinin azalmasıdır. Bu məsələni aydınlaşdırmaq üçün toluolda nümunələrin şişmə dərəcəsi təyin edilmişdir. Beləki, şişmə dərəcəsinin artması gel fraksiyasının molekulyar çəkisi ilə tərs mütənasibdir.

Cədvəldən göründüyü kimi, nanodoldurucuların tətbiqi, sistemlərin plastikləşmə sürətinə az təsir göstərir. İstifadə olunan oksidlərin aktivator kimi təsiri gel fraksiyanın miqdarı ilə müəyyən edilmişdir. Əgər ZrO_2 və Al_2O_3 iştirakı ilə alınan nümunələrdə zol fraksiyasının molekulyar çəkisi çoxdursa, ZnO tərkibli qarışıqlarda gelin miqdarı təxminən 40% daha böyükdür. Qeyd edək ki, BNK molukulunun yüksək polyar olması və istifadə olunan nanohissəciklərin mexaniki qarışdırılma zamanı matrisin bütün həcmi boyunca qeyri-dispers paylanması və vulkanlaşmamış qarışıqlarda aqlomerasiya -

flokulyasiya strukturlarının formalaşması texnoloji emal prosesini çətinləşdirir. Bu problemi həll etmək üçün sistemə, tərkibində aktiv – SO_2Cl qrupları saxlayan xlor aromatik birləşmə olan, 1,3-di-sulfoxlorid benzol (DSXB) əlavə edilmiş və plastikasiya prosesi aparılmışdır. Cədvəl 2.-dən görmək olar ki, DSXB-nin sistemə daxil edilməsi, qarışığın Muni özlülüyünü və gel miqdarını xeyli artırır. Ehtimal oluna bilər ki, metal oksidləri tikici agentin ilkin parçalanmasına təsir göstərməklə, DSXB-nin elastomerlə qarşılıqlı təsiri zamanı ayrılan hidrogen xloridlə birləşir. Həmçinin, eyni polyarlaşma qabiliyyətinə baxmayaraq, demək olar ki, bütün nümunələrdə Al_2O_3 və ZrO_2 ilə müqayisədə ZnO daha yüksək strukturlaşma sürətini təmin etmişdir. Beləki, tərkibində daha çox elektromənfi kation (Zn^{2+}) olan ZnO, oksigenlə bağlanma enerjisi azdır və bu səbəbdən, xlor tərkibli birləşmə ilə qarşılıqlı əlaqə zamanı daha reaktivdir. Müəyyən edilmişdir ki, molekulların radikallara parçalanması ilə kimyəvi sorbsiyanın aktivləşmə enerjisi də nanohissəciklərin xüsusi səthinin azalması ilə azalır ki, bu da istifadə olunan oksidlərin plastikasiya zamanı aktivlik sıraları ilə üst-üstə düşür: $\mathbf{A_{ZnO}>A_{Al2O3}>A_{ZrO2}}$.

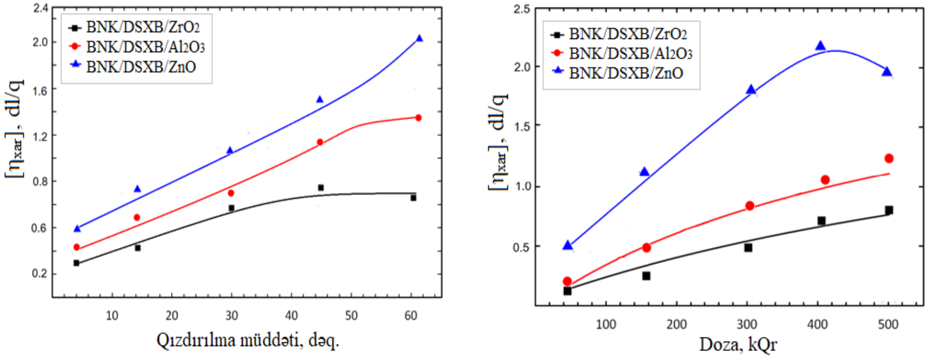
Cədvəl 2. BNK əsaslı nümunələrin reoloji və plastoelastik xassələri

Tədqiq olunan sistemlər	Plastikasiya müddəti, dəq.	Kauçukda gelin miqdarı,	Toluolda şişmə dərəcəsi,%	Zol fraksiyanın molekul kütləsi×10^4	Muniyə görə özlülük, ş.v.	Plastiklik, %	Sərtlik, Hs
BNK+ZnO	3	57,1	48,4	19	50	0,29	1310
BNK+DSXB+ZnO	5	65,8	44,1	17	50	0,25	1100
BNK+DSXB+ZnO+S	7	72,7	40,0	16	65	0,21	1000
BNK+DSXB+ZnO+S+TK	10	81,3	31,3	12	68	0,20	800
BNK+Al_2O_3	5	45,2	61,6	9	40	0,32	1400
BNK+DSXB+Al_2O_3	8	54,0	58,4	10	49	0,30	1250
BNK+DSXB+Al_2O_3+S	12	58,6	50,2	12	61	0,27	1100
BNK+DSXB+Al_2O_3+S+TK	14	62,3	45,3	13	63	0,23	1000
BNK+ZrO_2	7	42,3	65	7	35	0,30	1350
BNK+DSXB+ZrO_2	10	49,7	62	6	42	0,27	1120
BNK+DSXB+ZrO_2+S	12	54,3	59	6	50	0,25	1050
BNK+DSXB+ZrO_2+S+TK	15	59,9	57	5	55	0,22	900

Beləliklə, BNK əsaslı binar sistemlərdən, çoxkomponentli qarışıqlara keçərkən gel fraksiyasının artması makromolekulda oksidləşmiş fraqmentlərin əmələ gəlməsi ilə, həmçinin komponentlərin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri ilə izah edilə bilər. BNK kompozitlərində zol fraksiyasının molyar kütləsi azalır, Muniyə görə özlülük, xüsusən də TK-lu qarışıqlarda artır.

DSXB molekulunda olan iki funksional qrup - xlorid və sulfoxlorid, kimyəvi xassələri ilə bir-birindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir və yüksək reaktivliyi ilə xarakterizə olunurlar. Eyni zamanda, BNK makromolekulunda üçüncü karbon atomunda reaktiv hidrogen atomları (aktiv mərkəzlər) var. Tədqiq olunan oksidlər, hidrogen xloridlə yüksək reaksiyayagirmə qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur. Nəzərə alsaq ki, butadien nitril kauçuklarının digər elastomerlərə nisbətən metal xloridlərlə reaksiyagirmə qabiliyyəti daha yüksəkdir, onda BNK əsaslı qarışıqlarda yüksək aktivlikli metal oksidlərinin, xüsusən də ZnO-nun sürətləndirici təsiri başa düşüləndir.

Viskozimetrik üsuldan istifadə etməklə, temperaturun və radiasiyanın təsiri altında baş verən dəyişikliklər öyrənilmişdir. Şəkil 2-də termiki və radiasiya üsulu ilə alınmış vulkanizatların uyğun olaraq qızdırılma müddətindən və dozadan asılı olaraq xarakterik özlülüklərinin kinetikası verilmişdir.



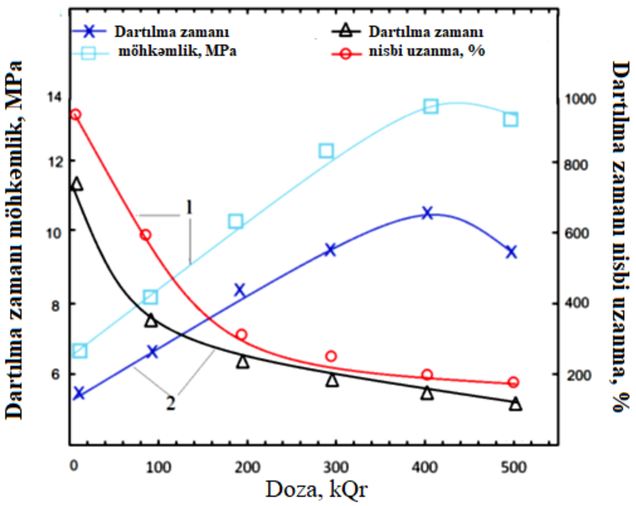
Şəkil 2. Termiki və radiasiya vulkanizatlarının xarakterik özlülüklərinin kinetikası

Şəkildən göründüyü kimi şüalnmış BNK+DSXB+ZnO sistemi üçün xarakterik özlülük 0,5-dən 2,2 dl/q qədər yüksəlir və 400 kQr də yüksək dozada azalır. Bu dəyişikliklər polimerin əsas zəncirində baş verən destruksiya və molekuldaxili cərgəli əlaqələrin yaranması ilə izah oluna bilər. Termiki vulkanizatlarda cərgəli əlaqələrin çıxımı (n_c') $10 \cdot 10^{-19}$ sm^3 bərabərdir və 20% Al_2O_3 iştiraklı sistemdən çoxdur. Şüalanmış nümunələrdə bu gəstərici radiasiya kimyəvi çıxım (G_{n_c}') kimi hesablanmış və Al_2O_3 iştiraklı nümunədə $3{,}0 \cdot 10^{-19}$, ZnO də isə $6{,}0 \cdot 10^{-19}$ sm^3 kimi müəyyən edilmişdir. Şüalanma dozasından asılı olaraq BNK+DSXB+ZnO və BNK+DSXB+Al_2O_3 qarışıqlarının dartılma zamanı qırılma müqavimətinin və nisbi uzanma parametrləri şəkil 3-də verilmişdir. Gözlənildiyi kimi, hər iki qarışıq üçün uzanma göstəriciləri şüalanma dozasının artması ilə azalır. Bu sistematik azalma qamma şüalanmasının təsiri altında yaranan çarpaz əlaqə ilə əlaqədar ola bilər. Beləki, doza artırıldıqca, hissəciklər və kauçuk zənciri arasında fazalararası layın yaranması, radikal rekombinasiyanın və fiziki əlaqənin meydana gəlməsi səbəbindən molekulyar hərəkətliliyin və elastikliyinin azalması ilə nəticələnir.

Radiasiya vulkanlaşmanın kiçik dozalarda aparılması məqsədilə sistemlərə triazin birləşməsi olan DAFST əlavə olunmuşdur. ZnO iştiraklı nümunələrdə sensibilizatorun təsiri daha aydın görülmüşdür. Beləki, 100 eV udulan enerjiyə düşən effektiv cərgəli əlaqələrin miqdarı (RKÇ) BNK/DSXB/ZnO üçün – $4{,}6 \cdot 10^5$, BNK/DSXB/ZnO/DAFST üçün – $9{,}4 \cdot 10^5$ mol/sm^3 təşkil edir.

Triazin birləşməsinin təsiri, molekulda amin və polyar azot qruplarının olması ilə müəyən olunur ki, bu, bir tərəfdən, həmin qrupların radioliz nəticəsində yaranan oksigenin iştirakı ilə zəncirvari oksidləşmə proseslərində inhibitor kimi çıxış etməsi və eyni zamanda polimer zəncirində əlavə çarpaz tikilməyə gətirib çıxarır.

Bundan başqa plastifikator kimi istifadə olunmuş mazut:bitum qarışığı, sistemə daxil olan digər kiçik molekullu birləşmələrlə asanlıqla qarışır və elastomer səthinə miqrasiyaya meylli olan makrostrukturlar əmələ gətirərək öyrənilən vulkanizatların plasto-elastik və deformasiya xassələrini yaxşılaşdırır.



Şəkil 3. BNK əsaslı nanokompozitlərin şüalanma dozasının dartılma zamanı qırılma müqavimətinə və nisbi uzanmaya təsiri. 1- BNK+DSXB+ZnO; 2-BNK+DSXB+Al_2O_3

IV fəsildə radiasiya — kimyəvi çevrilmə və tikilmə prosesinin mexanizmini tədqiq etmək üçün spektroskopik üsullardan istifadə olunmuşdur. Qeyd edildiyi kimi, DSXB molekulunda bir-birindən kimyəvi xassələri ilə əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənən və yüksək reaktivlikləri ilə xarakterizə olunan iki funksional qrupları: xlorid və sulfoxlorid var. Eyni zamanda, BNK makromolekulunda butadien və akrilonitril turşusu tərkibində üçüncü karbon atomunda reaktiv hidrogenlər (aktiv mərkəzlər) mövcuddur. Həmçinin məlumdur ki, ZnO, Al_2O_3 və ZrO_2 nanoksidləri hidrogen xloridə qarşı yüksək reaktivlikləri ilə xarakterizə olunur ki, sadalananların hər biri makromolekulunda çarpaz tikilmə prosesini sürətləndirir. Radioliz zamanı təmiz BNK – da gedən spektral dəyişiklər şəkil 4-də verilmişdir və göründüyü kimi şüalanma çox kiçik dəyişikliklərə səbəb olur.

Burada, 2913 sm^{-1} piki butadiendə -CH_2 qrupuna, 2857 sm^{-1} piki akrilonitrildəki -CH_2- qrupuna, 2245 sm-1-də isə -C=-ə uyğundur. Daha aydın görünən və şüalanmadan sonra dəyişməyən 2237 sm^{-1} zolağı –C=N qrupuna aid edilir. Tikilmə dərəcəsi 1655 sm^{-1} (C=C), 968 sm^{-1} (transvinilden C=C), və 1440 sm^{-1} (C=O) piklərinin intensivliyinin azalması ilə qiymətləndirilə bilər.

Bütün kompozitlərdə (BNK+DSXB+MeO) şüalanmadan sonra 1370, 1195 və 1170 sm^{-1} sahəsində –SO_2Cl qrupları üçün xarakterik olan zolaqların intensivliyi kəskin azalır və həmçinin –SO_2 sulfon qrupuna aid, yeni 1150 sm^{-1} zolağı görünür. 1603 və 1667 sm^{-1} kiçik piklər oksidləşmə ilə (C=O, C–O–S) və –C≡N–, –C–C– qruplarının birləşməsi ilə əlaqələndirilə bilər.

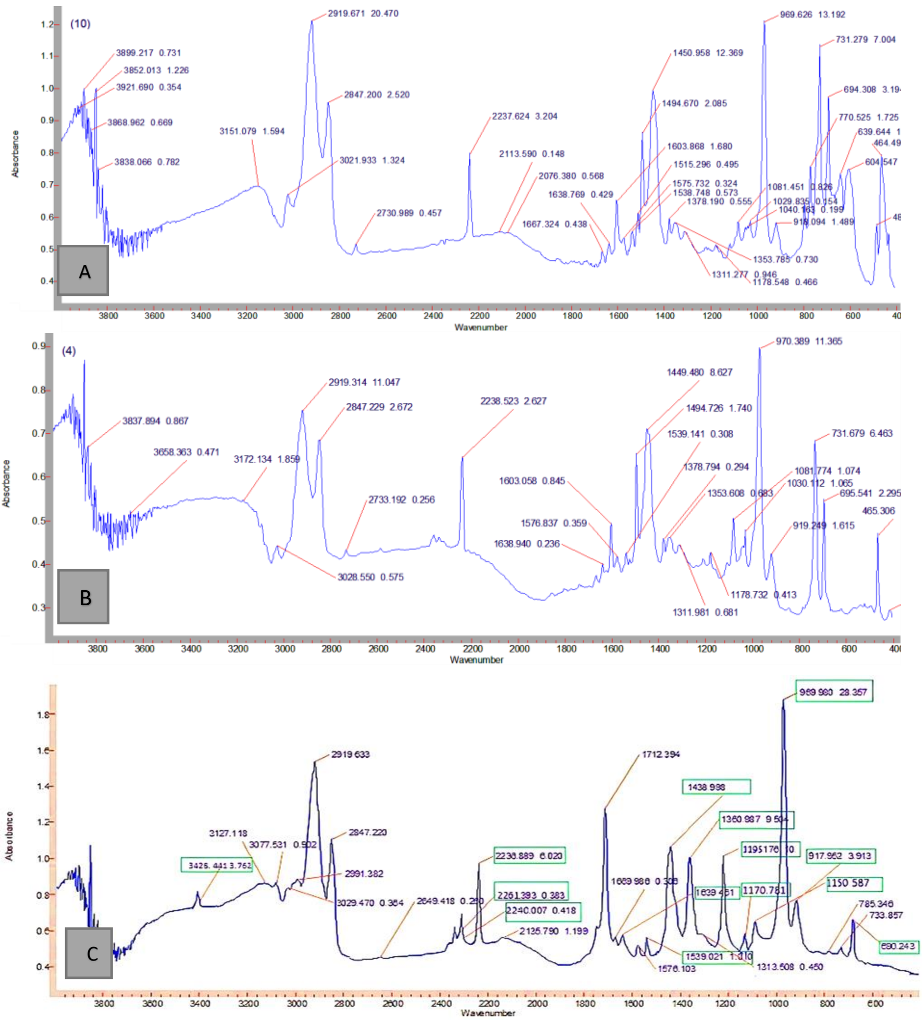
BNK-ZrO_2-DSXB və BNK-Al_2O_3- DSXB sistemlərində –C≡N qruplarına aid olan 2230 sm^{-1}-də zolağın optik sıxlığı dəyişmədiyi üçün bu qrupların birbaşa çarpaz əlaqə reaksiyasında iştirak etmədiyini deməyə imkan verir.

BNK-ZnO-DSXB sistemində vəziyyət daha fərqlidir. Beləki, –C–Cl qrupuna aid 750 sm^{-1} zolağında udma intensivliyi nəzərəçarpacaq dərəcədə azalmışdır.

Xlorun ayrılması, 1230 sm^{-1}-də zolağın intensivliyinin azalması ilə də sübut edilir. Bu, radioliz zamanı (500 kQr) DSXB molekullarından xlorun ayrıldığını düşünməyə əsas verir.

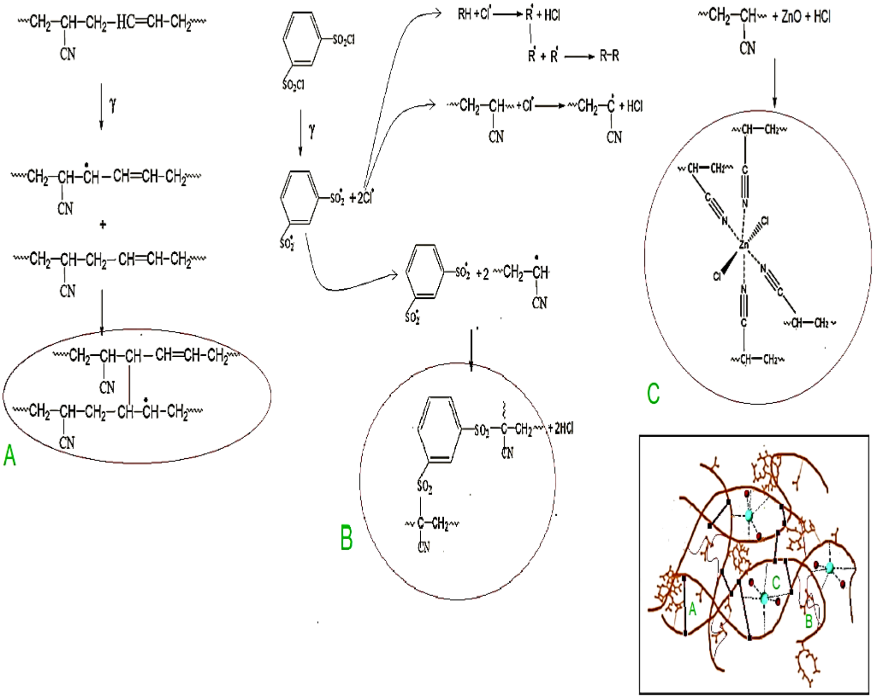
Ədəbiyyatdan məlumdur ki, d-elementlərinin duzları nitril qrupundan elektron sıxlığını özlərinə tərəf çəkir (–C≡N—Zn) və bu da koordinasion rabitənin əmələ gəlməsinə səbəb olur. BNK-ZnO-DSXB spektrində udma zolağı 2261 sm^{-1} olan, yeni siqnalın görünməsi, ehtimal ki, $ZnCl_2$ ilə kompleks əmələ gətirən nitril qrupunun azalması ilə əlaqədardır. 3420 sm^{-1}-dən intensiv udma zolaqlarının görünməsi də bunu təsdiqləyir. ZnO-da mövcud olan Zn^{2+} qrupu ilə -C≡N və –C–Cl qrupları arasında ion qarşılıqlı təsiri hesabına yeni çarpaz tikilmə baş verir.

IQ Furye spektrində 2240 sm^{-1} zolağı görünür ki, bu, sink xlorid və cütləşməyən azot elektronları arasında kompleks birləşmənin formalaşması ilə əlaqələndirilə bilər.



Şəkil 4. γ —şüalanmadan sonra kompozitlərin İQ-Furye spektrləri: A—BNK-Al_2O_3-DSXB; B— BNK-ZrO_2-DSXB və C— BNK-ZnO-DSXB (D = 500 kQr)

Aparılan tədqiqatlar əsasında, ZnO və DSXB-nın iştirakı ilə, BNK da gedən çarpaz tikilmə reaksiyalarının ehtimal olunan mexanizmi şəkil 5.- da təsvir edilmişdir.

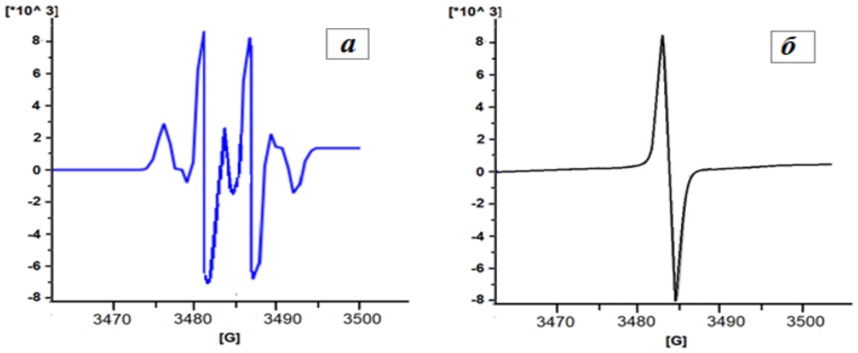


Şəkil. 5. BNK+DSXB+ZnO radiasion vulkanlaşma prosesinin ehtimal olunan mexanizmi: A-radikal tikilmə, B-DSXB-nın parçalanması və fəza quruluşun formalaşması, C-koordinasion kompleksin əmələ gəlməsi

Reaksiyanın radikal mexanizmlə getdiyini araşdırmaq üçün 100 və 500 kQr dozalarla şüalanmış BNK-ZnO-DSXB nümunəsinin EPR siqnalları tədqiq olunmuşdur Nümunələr şüalanmadan sonra, 2 ay ərzində otaq temperaturunda, qaranlıqda saxlanılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, kiçik dozada şüalanmış nümunənin siqnalı mürəkkəb asimmetrik formaya malikdir ki, bu da bir neçə radikalın siqnallarının superpozisiyasını göstərir.

100 kQr şüalnmış nümunədə sərbəst radikalların qatılığı böyükdür və mütəlif növ radikalları identifikasiya etmək olar ($g = 2{,}0024$ и 2,0048, $\Delta H = 2{,}8$ и 2,3 mTl). Analiz zamanı yüksək zərif quruluşun

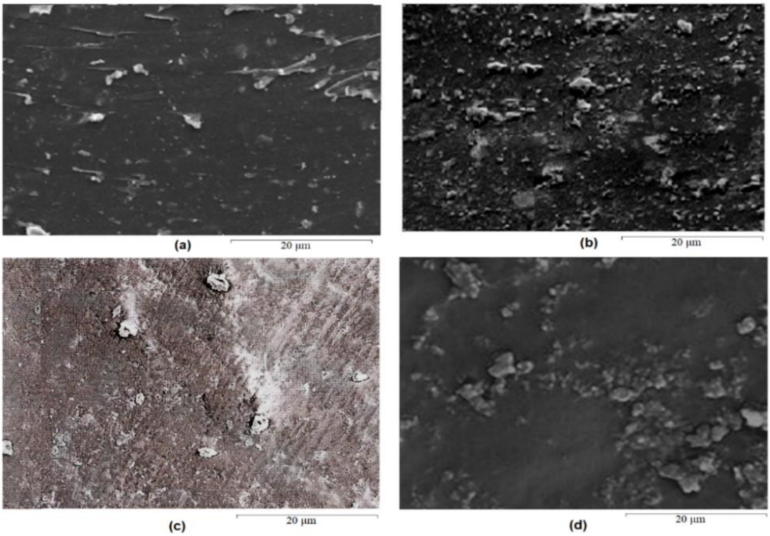
izləri aşkarlanmamışdır. Dozanın artması ilə EPR siqnalı ensiz, sinqlet forma əmələ gətirir (ΔH=4,13 mTl və g=2.0041). İntensivliklərinə və g-faktorun qiymətinə görə bu siqnal allil radikalına aid edilə bilər. Beləki, doza artıqda yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik daha çox aralıq alkil radikalları əmələ gəlməyə başlayır. Bu radikallar dien monomerindən allil hidrogenini qoparaq, polimerdə olan digər radikallarla asanlıqla reaksiyaya daxil olur və C-C cərgəli əlaqələrini əmələ gətirə bilirlər.



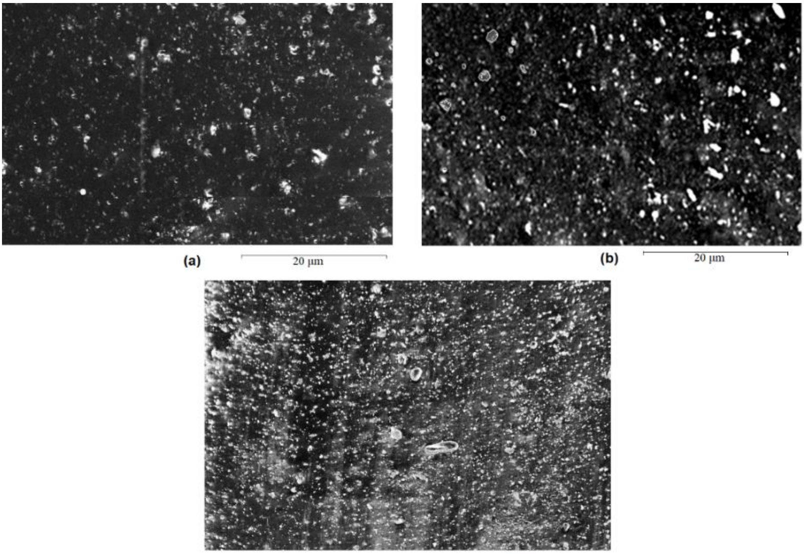
Şəkil 6. 100 kQr (a) və 500 kQr (b) dozalarla şüalanmış BNK+DSXB+ZnO kompozitin EPR spektrləri

Digər tərəfdən yüksək dozanın (500 kQr) təsiri ilə elastomerin daxilində radikalların qatılığı artır və radikal arasındakı məsafənin azalması ilə iki qonşu radikalın cütləşməmiş elektronların orbitləri üst-üstə düşür. Radikalların rekombinasiyası çarpaz əlaqə əmələ gətirir ki, bu da EPR siqnalının formasının dəyişməsinə səbəb ola bilir (şəkil 6. (b)).

Şüalanmadan əvvəl və sonra elastomerdə doldurucu nanohissəciklərinin dispersiyasını və polimer matrisin səthinin morfologiyasını qiymətləndirmək üçün Skanedici Elektron Mikroskopiyadan (SEM) istifadə edilmişdir. Şəkil 7-də termiki üsulla alınmış nanokompozitlərin səthinin SEM təsviri verilmişdir və ölçüləri 20-300 nm diapazonunda olan, sferik formaya yaxın formalı hissəciklərin qeyri-homogen paylanması müşahidə olunur. Səthdə ölçüsü 800 nm-ə qədər olan aqlomeratlar da qeyd edilmişdir.



Şəkil 7. Şüalanmadan öncə nümünələrin SEM təsviri: a -təmiz BNK, b- ZnO, c- Al_2O_3, d- ZrO_2

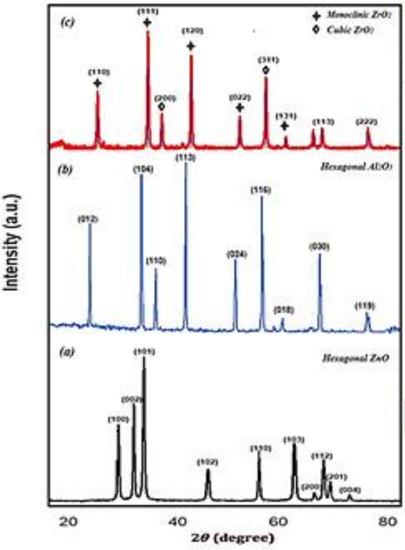


Şəkil 8. Şüalanmadan sonra nümünələrin SEM təsviri: a - ZnO, b- Al_2O_3, c- ZrO_2

Nümunələrin həcmində qeyri-üzvi komponentin heterogen və qeyri-bərabər paylanması nanohissəciklərin yüksək səth enerjisi ilə əsaslandırıla bilər. Belə aqlomeratlar bütün nümunələrdə görünməkdədir. Bu hissəciklərdə effektiv səthin sahəsinin azalması tikilmə prosesində aktivaor kimi roluna və sonradan elastomer materialın istismar xassələrinə mənfi təsir göstərir.

Şəkil 8-dən göründüyü kimi, DSXB-nin iştirakı ilə şüalanmış (250 kQr) nümunələrdə böyük aqlomeratların azaldığı, və daha kiçik ölçülü hissəciklərin (100 nm >) əmələ gəldiyi, həmçinin matris və nanodoldurucunun fazalararası qarşılıqlı təsiri nəticəsində onların paylanma sıxlığı əhəmiyyətli dərəcədə artmışdır.

Nanokompozitlərin hissəcik ölçüsü, polimorf tərkibi, strukturu və morfologiyası rentgen şüalarının difraksiya (XRD) analizi ilə tədqiq edilmişdir (şək.9.).



Polimer kompozitdə kristal hissəciklərin ölçüsü, D, nm		
ZrO_2	Al_2O_3	ZnO
28.12	25.59	29.80
34.16	35.14	41.04
46.35	37.78	44.17
59.56	43.36	50.81
64.12	52.55	61.87
69.78	57.52	67.93
78.19	66.55	79.15
92.06	68.20	81.24
116.90	101.21	128.43
65.4	54.21	64.93

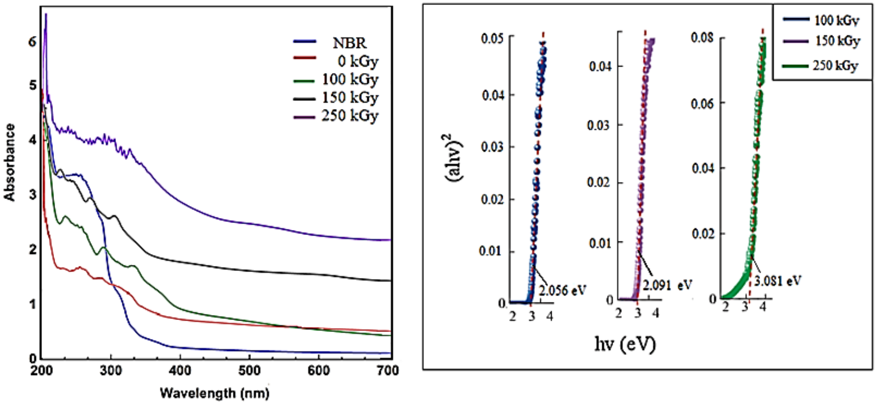
Şəkil 9. Şüalanmış (250 kQr) polimer kompozitdə olan nanohissəciklərin XRD analizi ilə ölçü xarakteristikası

Göründüyü kimi, ən güclü piklər heksoqanal fazalı ZnO nanohissəciklərinə aiddir və (100), (002), (101), (102), (110), (103),

(112) uyğun gələn 2θ=31-69° intervalında müşahidə olunur (JCPDS PDF № 36-1451). Al_2O_3 əlavəli nümunələrdə difraksion piklər 2θ = 26,9°, 35,1°, 37,0°, 43,4°, 57,5°, 68,1°, 69,2° və 77,9° bərabərdir, qəfəsin (012), (104), (110), (113), (024), (116), (030), (119) qiymətləri α-Al_2O_3 heksonqanal qiymətinə uyğun gəlir (JCPDS № 87-0245). ZrO_2 doldurulmuş nümnunələrdə 67,5 % monoklin (JCPDS № 81-1314) və 32,5 % kubik (JCPDS № 49-1642) faza müşahidə olunub. Kompozitdə kristal hissəciklrin ölçüsü Debay-Şerrer üsulu ilə hesablanmışdır və nəticələr şəkil 9-də təsvir edilmişdir.

Bundan əlavə, bütün qarışıqlar spektrlər 2θ=10° və 30° arasında geniş piklər kauçukun amorf strukturunu xarakterizə edir.

ZrO_2 yüksək optik xüsusiyyətlərini nəzərə alaraq, müxtəlif dozalarla şüalanmış BNK nanokompozitlərinin UB-gör spektrləri öyrənilmişdir. Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, ZrO_2 tərkibli nanokompozitlər dalğa uzunluğu 280 nm-dən çox olan işığı udur və şüalanma dozasının 100-dən 250 kQr-ə qədər artması ilə udma intensivliyi artır. Digər tərəfdən, nanokompozitlər üçün spektr pikinin dozadan asılı olaraq 317 nm-dən 356 nm-ə qədər dəyişdiyi görünür. Məlumdur ki, UB-gör pikinin eni və intensivliyinə nanohissəciklərin aqlomerasiyası təsir göstərir.



Şəkil 10. Şüalanma dozasından asılı olaraq BNK/ZrO_2/DSXB nanokompozitinin UB-gör spektrləri və $(\alpha h\upsilon)^2$-nın foton enerjisindən asılılığı

Beləki, iri aqlomeratlar işıq enerjisinin matrisdən keçməsinə mane olur. Bunu nəzərə alaraq, qadağan olunmuş zolağın enini hesablayaraq doldurucu hissəciklərin kompozitin həcmi üzərində paylanmasını və yayılması araşdırılmışdı. Şüalanmış kompozitlər üçün $(\alpha h\upsilon)^2$-nin foton enerjisindən asılılıq qrafikindən görünür ki, dozanın artması ilə keçirici elektronların udma enerjisinin 2,056-dan 3,081 eV-ə qədər artması, hissəcik ölçüsünün azalmasından xəbər verir (Şək.10).

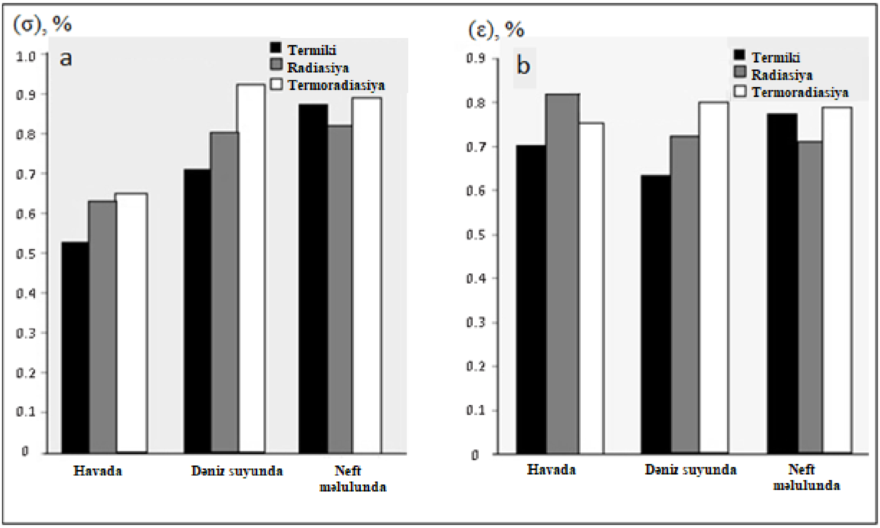
Növbəti mərhələdə tədqiqat zamanı aktivator kimi özünü daha effektiv göstərən nano-ZnO, tikici agent kimi DSXB, plastifikator kimi bitum:mazut qarışığı, sensibilizator kimi DAFST və doldurucu kimi П326 markalı texniki karbon istifadə olunan termiki, radiasiya və termoradiasiya üsulu ilə vulkanlaşmış nümunələrin mexaniki xassələri, aqressiv maye mühitində köhnəlməsi bir-biri ilə və məlum tərkibli elastomerlə müqayisəsi aparılmışdır.

Cədvəl 3. BNK əsasında alınmış termiki, radiasion və termoradiasion vulkanizatların fiziki - mexaniki xassələri

Göstəricilər	Vulkanlaşma rejimi		
	Term.	Rad.	Term.-rad.
300% uzanma zamanı gərginlik, MPa	10	8	12
Dartılmada möhkəmlik həddi (f_p), MПa	25	18	26
Nisbi uzanma (ε_p), %	480	600	460
Elastiklik, %	30	36	32
Sərtlik (TM-2), ş.v.	65	60	65
Sıxılma zamanı qalıq deformasiya (20%, 150˚C, 72 s.)	62	57	52
Çoxsaylı dartınma zamanı dinamik davamlılıq (N) (150%, 500 dövr/dəq) 1000 dövr	20	20	23
Temperaturun təsiri ilə könəlmə əmsalı K, % (150˚C, 150 s.)			
Dartınma zamanı məhkəmliyə görə (σ)	0,70	0,82	0,85
Dartınma zamanı uzanmaya görə (ε)	0,52	0,62	0,64
Dinamiki davamlılığa görə (N)	0,75	0,77	0,77
Benzin-benzol qarışığında kütlə artımı (3:1) (353K, 24s.), %	38	30	27

Qarışığın tərkibi – 100 küt.h. BNK-ya görə: ZnO – 4,0; DSXB – 4,0; DAFST – 3,0, bitum:mazut – 3,0, texniki karbon П324 – 50,0
Qeyd: Termiki vulkanlaşmada qarışığa əlavə olaraq 2,0, termoradiasiyada 0,2 küt.h. kükürd daxil edilib.

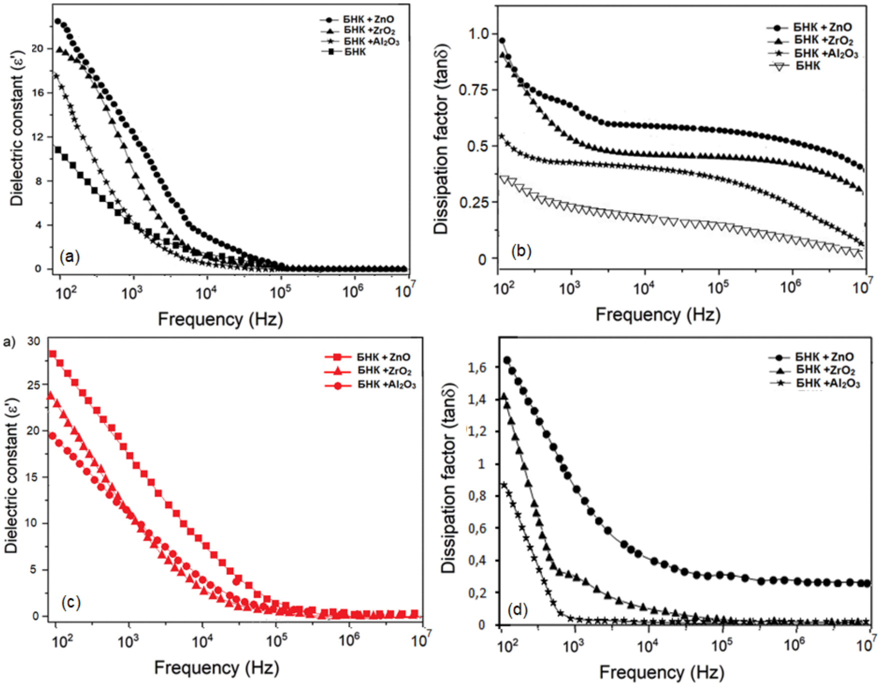
Termoradiasiya vulkanizatların möhkəmlik, qalıq deformasiyanın yığımı və elastiklik xüsusiyyətləri radiasiya və kükürdlülərdən daha yüksək olduğu müəyyən edilmişdir (Cədvəl 3). Bu, tərkibində iki növ həm C-C, həm də C-S_x-C çarpaz bağlarının olması ilə izah edilə bilər. Məlumdur ki, mexaniki gərginlik altında iki qonşu düyün arasındakı çarpaz əlaqələrin uzunluğu dəyişə bilir. Lakin, -C-S_x-C- tipli zəif enerjili bağlar gərilmə zamanı qırılır və termodavamlılıq aşağı düşür. Termoradiasion vulkanizatlarda isə -C-C- əlaqələri bu gərginliyi fiksə edir, eyni zamanda polisulfid bağları relaksasiya proseslərinin getməsinə səbəb olur və makromolekul torunda daxili gərginlik aşağı olur.



Şəkil 11. BNK əsaslı numunələrin dəniz suyunda və neft tərkibli məhlullarda saxlanıldıqdan sonra (150˚C, 150 s.) vulkanlaşma rejimindən asılı olaraq köhnəlmə əmsallarının müqayisəsi

Qiymətləndirmənin nəticələrinə görə (şək.11.), radiasiya vulkanizatlar möhkəmlik xassələrinə görə termoradiasiya vulkanizatlarından daha aşağı olsa da, termiki köhnəlməyə və həllədicilərə qarşı davamlılığına görə kükürdlü vulkanizantları üstələyir. Bu, polisulfid cərgəli əlaqələrinin temperaturun təsirindən dissosasiyaya uğraması ilə izah olunur.

Məlumdur ki, kompozitin dielektrik xassələrinə polimer matrisinin növü, hissəciklər və onların əmələ gətirdiyi fazalararası təbəqə təsir edir. BNK polyar -C≡N qrupuna malik olduğuna görə dielektrikdir və yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik qeyri-üzvi doldurucuları əlavə etməklə dielektrik xüsusiyyətlərini artırmaq mümkündür.



Şəkil 12. Şüalanmadan öncə və sonra BNK əsaslı binar sistemlərin dielektrik xassələri

İstifadə olunan nano doldurucudan və γ-şüalanmadan asılı olaraq dielektrik nüfuzluğu (ε') və dielektrik itkisnin tagens bucağının (tanδ)

25 Hz – 1 MHz tezlik diapazonundan asılı olaraq dəyişməsi tədqiq olunmuşdur (Şək.12.).

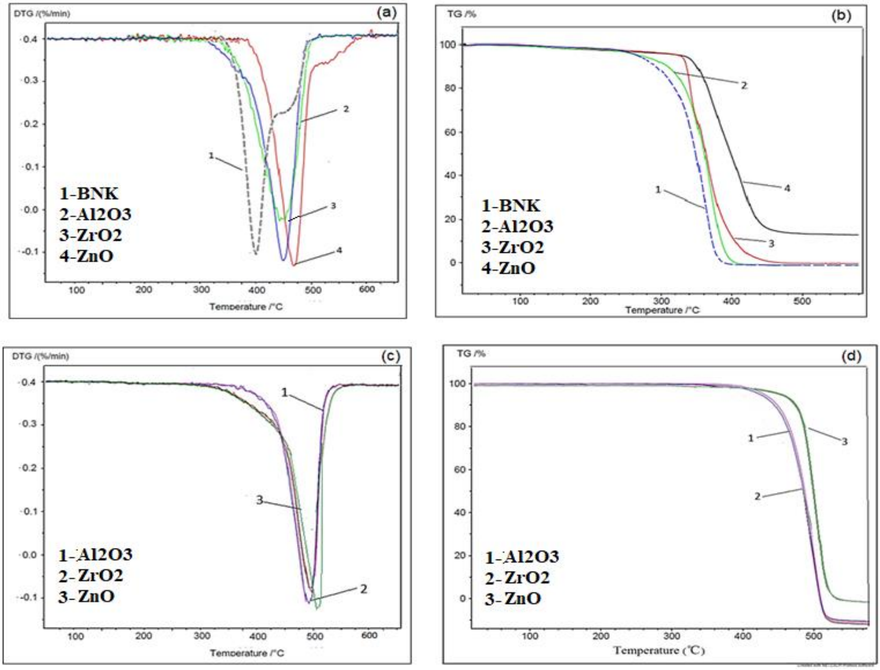
Göründüyü kimi, tezliyin artması ilə təmiz BNK üçün hər iki göstərici tədricən azalır. Polyarlaşmanın, dəyişkən elektrik sahəsində enerji itkisi ilə əlaqəli ola bilər. Aşağı tezliklərdə Maksvel-Vagner-Sillar polyarizasiyası baş verir ki, bu heterogen dielektrikin fazalararası sərhədlərində elektrik sahəsinin təsiri altında elektron və ionların toplanması ilə əlaqələndirilir. Qrafikdən göründüyü kimi, 10^4 Hz tezliyindən sonra dielektrik nüfuzluğu azalır və dipol polarizasiyası ilə əlaqəli (C≡N qruplarının dipol-dipol cazibəsi) olan pikin aşağı düşməsi müşahidə olunur. Tezliyin dəyişməsi ilə dielektrik xassələrin dəyişməsi Debye relaksasiya mexanizmi ilə də izah edilir.

Təmiz BNK ilə müqayisədə, funksional dolduruculu nanokompozitlərin dielektrik göstəriciləri bir neçə dəfə yüksəkdir. Bu istifadə olunan oksidlərin dielektrik nüfuzluğunun yüksək olmasından başqa, nanohissəciklərin ətrafında lokal elektrik sahənin artmasının, BNK zəncirinin elektrik dipollarının təkrar orentasiyasına təsiri ilə əlaqəlidir. Kompozitlərdən ZnO-BNK nümunəsi daha böyük ε' malikdir və buna səbəb ZnO-in sabit dipol momentinə malik yarımkeçirici olmasıdır.

γ – kvantlarla şüalanmaya məruz qalmış ZnO/BNK, Al_2O_3/BNK və ZrO_2/BNK nanokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğu (ε') və dielektrik itki bucağının tangensi (tgδ) 25 Hz – 1 MHz tezlik diapazonunda ölçülmüşdür. γ-şüanın təsiri ilə makromolekulların fəza torunu əmələ gətirən yeni çarpaz əlaqələr yaranır və polimer zəncirlərin valent məsafəsinə qədər (5-10 Å –dən 1-1,5 Å-ə qədər) yaxınlaşması ilə orbitalların bir-birini örtməsi və elektron mübadiləsi, elektrik xassələrinin yaşılaşmasına səbəb olur (Şək.12). Şüalanmadan sonra ε' və tgδ qiymətlərinin artması zəncirin tikilmə ilə paralel baş verən destruksiya nəticəsində polimerdə defektlərin əmələ gəlməsi və səthi tələlərdə tutulan yüklərin miqdarının artması ilə də iza oluna bilər.

Ağır istismar şəraitində uzun müddət işləyə bilməsi üçün vulkanizatın termiki parametrləri vacib göstəricilərdəndir. Bunu nəzərə alaraq vulkanizatların termiki xassələri skanerli TGA/DSC

derivatorafında, 15º/dəq. qızdırılma sürətində təyin edilib. Şəkil 13-də verilən termoqramlarda, bütün BNK əsaslı nümunələrdə diaqram əyrilərinin bir-birindən az fərqləndiyini görmək olar.



Şəkil 13. BNK-DSXB-DAFST-MeO-Mazut:bitum-TK tərkibli kompozitlərin vulkanlaşma rejiminə görə termiki xassələrinin dəyişməsi. a,b şüalnmadan öncə; c,d şüalanmadan sonra (D=500kQr)

Lakin, ilkin parçalanma temperaturları (T10%) müqayisə etsək, şüalanmayan nümunələrdə bu göstərici 436–445°C intervaldadır və şüalanmış kompozitlərə (454–467°C) görə aşağıdır. parçalanmağa başladığı müşahidə edilir. Şüalanmış ZnO əsaslı şüalanmış kompozitdə aktiv degredasiya temperaturu (T90%) 502°C, Al_2O_3 və ZrO_2 əsaslı nümunələrdə isə uyğun olaraq 492°C və 489°C -dir. Bu, radiasiya vulkanlaşma zamanı çarpaz əlaqələrin sıxlığının artması və istiliyədavamlı -C–C- bağlarının yaranması ilə əlaqəndirilə bilər.

ƏSAS ELMİ NƏTİCƏLƏR

1. Butadien-nitril birgəpolimeri və metal nanooksidləri (ZnO, Al_2O_3, və ZrO_2) əsasında radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma üsulu ilə kompozit materialların alınması texnologiyasının elmi əsasları işlənib hazırlanmışdır.
2. İlk dəfə olaraq, BNK əsaslı elastomer qarışıqların temperaturun, radiasiyanın və termoradiasiyanın təsiri ilə vulkanlaşma prosesində bir-birindən qadağanolunmuş zolağın eninə görə fərqlənən üç müxtəlif metal nanooksidinin sürətləndirici kimi aktivlik sırası müəyyən edilmişdir: $A_{ZnO} > A_{Al2O3} \geq A_{ZrO2}$. Göstərilmişdir ki, radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma prosesində aktivator kimi metal nanooksidlərinin istifadə olunması tikilmə prosesini sürtləndirməklə yanaşı, vulkanizatların radiasiya-kimyəvi çıxımını (RKÇ) və effektiv çarpaz əlaqələrin qatılığını artırır.
3. İQ-Furye spektroskopiya və kimyəvi-analitik üsullardan istifadə etməklə, tikici agent olan DSXB-un iştirakı ilə tikilmə prosesi zamanı baş verdiyi ehtimal olunan radiasiya-kimyəvi reaksiyaların mexanizmi verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, BNK sistemində baş verən çevrilmə reaksiyalarında -CH, $-CH_2$, -C≡N və ikiqat karbon rabitələri iştirak edir. Həmçinin, alüminum və sirkonium oksidləri ilə müqayisədə, tərkibində daha çox elektronmənfi kation (Zn^{2+}) olan və oksigenlə bağlanma enerjisi az olan sink oksidin DSXB və kauçukla reaksiyaya girmə qabiliyyəti daha yüksək olduğu aşkarlanmışdır. DSXB-nin radiasion disossasiyası nəticəsində əmələ gələn aktiv fraqmentlərin bir qismi polimer zəncirinə, ayrılan Cl* isə Zn^{2+} ionları isə bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqəyə girərək $ZnCl_2$ əmələ gətirir. Spektrlərdə tikilmədən sonra müşahidə olunan 2240 sm^{-1} zolağı, sink xlorid və kauçukun nitril qrupundakı azotun bölünməyən elektron cütü arasında koordinasion əlaqələrin (-C≡N—Zn) hesabına yaranan kompleks birləşməyə aid edilə bilər.
4. Hər üç üsulla vulkanlaşmış vulkanizatların fiziki-mexaniki və istismar xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, zəncir torunda C-C və $C\text{-}S_x\text{-}C$ çarpaz əlaqələri olan termoradioliz üsulu ilə alınmış vulkanizatlar,

kükürdlü analoqlarından aqressiv maye mühitinə (dəniz suyu və neft məlulu) davamlılığına görə, temperaturun təsirindən köhnəlmə xassələrinə görə daha üstündür. Həmçinin, radiasiya-kimyəvi vulkanlaşma prosesində 2,4-diamino-6-fenil sim-triazinin (DAFST) sensibilizator kimi effektivliyi təsbit edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, DAFST vulkanizatın fiziki-mexaniki xassələrinə mənfi təsir göstərmədən, imid tsikllərindəki C=C əlaqələri hesabına udulan dozanı 1,5 dəfə azaltmağa və RKÇ-ı artırmağa imkan verir.

5. Hər üç metal nanooksid dolduruculu nümunələr üçün SEM və XRD analizlərindən alınan nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, ionlaşdırıcı γ – şüaları ilə 250 kQr doza ilə şüalandırıldıqdan sonra BNK – doldurucu arasında qarşılıqlı təsirin və tikilmə prosesinin artması nəticəsində qarışıqlarda iri aqlomeratların sayı azalmış və disperslik artmışdır. Kompozitlərdə 25-130 nm ölçülərində kristal hissəciklər müşahidə edilmşdir. Məlum olmuşdur ki, nanodoldurucular, polimer matrisin quruluş morfologiyasını dəyişməklə onun dielektrik xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırmışdır. Şüalanmadan sonra kompozitlərin dielektrik parametrlərinin (ε və tgδ) artması polimer – doldurucu fazalararası sərhəddində yüklərin relaksasiya prosesinin – Maksvell-Vaqner polarizasiyasının artması ilə əlaqədardır.

6. Tədqiqat işindən alınmış nəticələrə əsaslanaraq, yüksək temperatura və aqressiv maye mühitinə (dəniz suyu və neft məlulunda) davamlı, sənaye yönümlü maşın və aqreqatlarda manjet, kipləşdirici və sıxlaşdırcı materiallar kimi istifadəsi tövsiyyə olunan rezin qarışığının resepti (tərkibi) və optimal vulkanlaşma rejimi təklif edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, kombinə edilmiş termoradiasiya (423K x 5' + 250kQr) üsulu ilə alınmış, tərkibi 100 küt.h. BNK-ya görə 4,0 küt.h. – nZnO; 4,0 küt.h. – DSXB; 3,0 küt.h. – DAFST; 3,0 küt.h. – mazut:bitum; 0,2 küt.h. – kükürd və 50,0 küt.h. – TK (П324) ibarət olan vulkanizatlar öz fiziki – mexaniki xassələrinə görə analoqlarından daha üstün istismar xassələrə malikdirlər.

Disssertasiyanın mövzusuna dair dərc olunmuş elmi əsərlərin siyahısı:

1. **Р. Ф. Ханкишиева**, С. Б. Алиева, Д. Ш. Мамедов, А. У. Махмудова, М. А. Рамазанов, Ш. М. Мамедов Влияние наноразмерных порошков оксида циркония на структурных изменениях БНК под влиянием ионизирующих излучений // IX Международная научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Химии» 4 Мая, – 2015, Баку, Азербайджан, – с. 47-48.
2. **Р. Ф. Ханкишиева**, Ш. М. Мамедов, М. А. Рамазанов, Д. Ш. Мамедов, С. Б. Алиева, Влияние наноразмерного порошка оксидов металла на процесс радиационно-химическое сшивание бутадиен-нитрильного каучука // Республиканская научная конференция, посвященная 90-летию академика Тогрула Шахтахтинского, 22 октября, – 2015, Баку, Азербайджан, – с. 259.
3. **Р. Ф. Ханкишиева**, С. Б. Алиева, Ш. М. Мамедов, Д. Ш. Мамедов, А. У. Махмудова, Г.Н. Ахундзаде, Радиационная вулканизация эластомеров в присутствии сенсибилизатора дисульфохлорид бензола и с добавкой нанораз-мерного порошка оксида цинка // X Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» 8–11 сентября, – 2015, Алматы, Казахстан, – с.346.
4. **Р. Ф. Ханкишиева**, Ш. М. Мамедов, Д. Ш. Мамедов, А. У. Махмудова, Электрофизические свойства бутадиен - нитрильных каучуков, модифицированных нанооксидами металлами // Республиканская научная конференция на тему «Химия макромолекул, органический синтез и композитные материалы» посвященной 50-летию Института полимерных материалов НАНА, 20 – 21 октябрь – 2016, Сумгаит, Азербайджан – с. 109.
5. S. M. Mammadov, **R. F. Khankishiyeva**, J. M. Mammadov, H. N. Akhundzada, A. U. Mahmudova, Influence nanopowders metal oxide on the rheological and structural properties of vulcanizates

American Journal of Polymer Science, – 2016, vol.6, №3, – p. 59–67.

6. **R. F. Xankişiyeva**, Butadien-nitril kauçuku əsasinda radiasion-kimyəvi üsulla nanokompozit materiallarin alinmasi, reoloji və plasto-elastik xassəllərinin tədqiqi // Gənc Tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransı, 29-30 aprel, –2016, Bakı, Azərbaycan, – s.154.
7. **Р. Ф. Ханкишиева**, Д. М. Мамедов, Г. Н. Ахундзаде, А. У. Махмудова, Ш. М. Мамедов, Радиационно сшивание БНК в присутствие нанопорошков оксида цинка Радиационно сшивание БНК в присутствие нанопорошков оксида цинка // X Республиканская научная конференция докторантов, магистров и молодых ученых «Актуальные проблемы химии», посвященная 90-летию Гейдара Алиева, 4-5 мая, – 2016, Баку, Азербайджан, – с. 21-22.
8. **Р. Ф. Ханкишиева**, Влияние наноазмерного пошка оксидов металлов на структуные параметры вулканизатов, XX Республиканский научной коференции докторантов и молодых ученых, 24-25 мая, —2016, Баку, Азербайджан, – с.70.
9. **R. F. Xankişiyeva**, C. Ş. Məmmədov, A. Ü. Mahmudova, Ş. M. Məmmədov, Qamma şüalarinin təsiri ilə alinmiş vulkanizatlarin termiki xassələrinin tədqiqi // IX Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev adına Neftkimyası konfransı, 4-5 oktyabr, —2016, Bakı, Azərbaycan, – s.201.
10. **R. F. Xankişiyeva**, S. B. Əliyeva, C. Ş. Məmmədov, G. Ş. Dürüskari, Ş. M. Məmmədov, İzoprennitril elastomeri və çoxnüvəli qətranlar əsasında polimer kompozit materialın alınması və fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi // "XXI əsrdə dünya elminin inteqrasiya prosesləri" mövzusunda gənc alim və mütəxəssislərin beynəlxalq forumu, 10-14 oktyabr, —2016, Gəncə, Azərbaycan, – s.72.
11. **Р. Ф. Ханкишиева**, Г. Н. Ахундзаде, А. А. Аббаслы, Ш. М. Мамедов, Влияние наноразмерных порошков оксиды металлов на физико-механические показатели эластомеров на

основе БНК // I Международная научная конференция «Молодых исследователей», Баку 05-06 мая, – 2017, Баку, Азербайджан, – с.188.

12. S. M. Mammadov, **R. F. Khankishiyeva**, M. A. Ramazanov, O. H.Akbarov, E. O. Akbarov, H. N.Akhundzada, Influence of gamma irradiation on structure and properties of nitrile-butadien rubber in presence of modified nano metals // American Journal of Polymer Science, – 2017, vol.7, №2, – p. 23–29.
13. **Р. Ф. Ханкишиева**, Влияние дисульфохлорибензола на свойства вулканизатов в присутствии наночастиц оксид цинка и алюминия // Gənc Tədqiqatçı Jurnalı, – 2017, vol.3, №2, – p. 54–62.
14. **R. F. Khankishiyeva**, S. M. Mammadov, M. A. Ramazanov, H. N. Akhundzada, A. A. Abbasli, Structure and properties of nitrile-butadiene rubber in presence of modifited nano zinc oxide // XII International Conference “ Nuclear and radiation physics”, 12-15 September, – 2017, Almaty, Republic of Kazakhstan, p.251.
15. **Р.Ф. Ханкишиева**, Г.Н. Ахундзада, С. В. Рзаева, З. А. Асланлы, А.А. Аббаслы, Изучение процесса вулканизации бутадиен-нитрильного каучука с участием нано оксид металлов и сшивающего агента дисульфохлорида бензола // XIV Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2.0’17» 30 октября, – 2017, Минск, Беларусь, с.342-348.
16. Ş .M. Məmmədov, **R. F. Xankişiyeva**, O.H. Əkbərov, A. M. Məhərrəmov, M. N. Məhərrəmov, R. N. Mehdiyeva, C. Ş. Məmmədov, G. Ş. Dürüskari, S. B. Əliyeva, A. H. Lütfəliyev, A. A Nəbiyev, X. A Qarazadə, Butadien-nitril elastomeri əsasında vulkanlaşmış rezin qarışığı, Patent İ 2018 0063, 20 İyul, 2018.
17. **Р. Ф. Ханкишиева**, Улучшение структурно-механических и термических свойств нанокомпозитов путем радиационно-химической модификации Улучшение структурно-механических и термических свойств нанокомпозитов путем радиационно-химической модификации // XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа,

посвященная 75-летнему юбилею НИЦ "Курчатовский институт", 6–9 ноября, – 2018, Москва, РФ, – с.175.
18. **R. F. Khankishiyeva**, The improvement of physical and mechanical properties of sealers based on nitrile-butadiene rubber and combination of nano metal oxides // SOCAR Proceedings, – 2020, vol.3, – p. 164–172.
19. **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, – 2020, vol.126, №3, – p. 39-46.
20. **R. F. Khankishiyeva**, H. N. Akhundzada, P. I. Ismayilova, A. Kh. Mammadov, The physico-mechanical properties of γ-irradiated butadiene nitrile rubber nanocomposite // III International Scientific Forum “Nuclear Scıence and Technologıes”, 20-24 September, – 2021, Almaty, Kazakhstan, p.146.

Dissertasiyanın müdafiəsi « 16 » sentyabr 2022-ci il tarixində saat 15:00 -da AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən BFD 1.22 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

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

Avtoreferat «16» avqust 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb:12. 08. 2022

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39940

Tiraj: 30