

UOT 678.742.23.046.3:678.686

İSTİSMAR EDİLMİŞ AŞAĞI SIXLIQLI POLİETİLENİN KİMYƏVİ QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ BƏZİ REOLOJİ XASSƏLƏRİ

Ü.M.Əhmədova, **Y.M. Bilalov**, N.A.Zeynalov, L.N.Qulubəyova, S.M.Məmmədova

AMEA akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, H.Cavid pr.,113, AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr.113; e-mail: Samira_m@mail.ru

Təbii iqlim şəraitində müxtəlif müddətlərdə istismar edilmiş aşağı sıxlıqlı polietilenin quruluş xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, istismar edilmiş polietilenin quruluşunda və eləcə də fiziki-mexaniki xassələrində müxtəlif intensivlikdə dəyişikliklər baş verir. Bu proses hava oksigeninin iqlim şəraitində polietilənə asanlıqla diffuziyası ilə izah edilir.

Açar sözlər: təkrar aşağı sıxlıqlı polietilen, destruksiya, strukturlaşma, reoloji xassə, modifikasiya, doldurucu.

Polimer tullantıları bioloji olaraq parçalanmadıqları üçün ətraf mühiti çirkləndirərək kəskin ekoloji problem yaradırlar. Müasir dövrdə göstərilən problemin həllinin iki əsas yolu vardır. Bioloji parçalana bilən polimerlərin yaradılması və polimer tullantılarının təkrar emala qaytarılması. Bioloji parçalana bilən polimerlərin yaradılması istiqamətində elmi-tədqiqat işləri aparılsa da, yaxın gələcəkdə belə polimerlərin çoxtonnalı istehsalı mümkün deyil [1].

Buna görə də iqtisadi və ekoloji cəhətdən ən səmərəli istiqamət polimer tullantılarının təkrar emalıdır. Göstərilən istiqamətin əsas məqamlarından biri isə istismardan çıxmış polimer tullantılarının quruluş və xassələrinin mexaniki-kimyəvi və fiziki modifikasiya etməklə onların itirilmiş xassələrinin maksimum bərpasıdır [1,2].

Təkrar aşağı sıxlıqlı polietilenin (TASPE) emalının texnoloji kəmiyyətlərinin seçilməsi, məmulatların alınması, onların fiziki-kimyəvi, mexaniki və texnoloji xassələri ilə əlaqəlidir. Göstərilən xassələrin göstəriciləri ilkin aşağı sıxlıqlı polietilenin (ASPE) müvafiq xassələrindən xeyli fərqlənirlər. TASPE emalının əsas xüsusiyyətləri çox aşağı səpilmə sıxlığının, ərintisinin reoloji xassələri, həll olmayan fazanın yüksək olması, ilkin polimerin emalı və ondan alınan məmulatın istismarı proseslərində onun quruluşunun dəyişməsidir [3,4].

Emal və istismar zamanı polimer mexaniki-kimyəvi, termiki, istilik və fotooksidləşmə proseslərinin təsirinə məruz qalır. Bu da, nəticədə polimerdə reaksiya qabiliyyətli qrupların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Göstərilən qruplar polimer materialının sonrakı emal proseslərində oksidləşmə reaksiyalarını həyəcanlandırma bilər. Polimer materiallarının təbii iqlim şəraitində istismarı onların quruluşunun dəyişməsinə təsir göstərən amillərdəndir [5,6].

Göstərilən dəyişikliklər dönməzdirlər, lakin istixanalarda örtük kimi istifadə edilən polietilenin nazik təbəqəsinin fiziki-mexaniki xassələrini bərpa etmək mümkündür. Polietilenin nazik təbəqəsində istismar müddətində əmələ gəlmiş karbonil qrupları TASPE-nin oksigen udmasını aktivləşdirir. Nəticədə TASPE-də vinil və viniliden qrupları əmələ gəlir. Bu qruplar TASPE-nin sonrakı emal proseslərində termooksidləşmə sabitliyini azaldır [7].

Azərbaycan Respublikasının 8 iqlim zonasında istismar şəraitinin xüsusiyyətləri, o cümlədən, havanın illik orta temperaturunun yüksək olması hava oksigeninin istismarda olan polimer kütləsinə diffuziyasını artırır. Bu prosesə günəş şüaları, radiasiya və digər amillərin də təsiri nəzərə alınmalıdır.

Məqalədə sənayedə istehsal edilmiş 16603-011 markalı ASPE-nin nazik təbəqələrinin, Azərbaycan Respublikasının

müxtəlif zonalarında istixanalarda təbii iqlim şəraitində istismarı nəticəsində polimerin quruluş və xassələrində əmələ gəlmiş dəyişikliklər öyrənilmişdir.

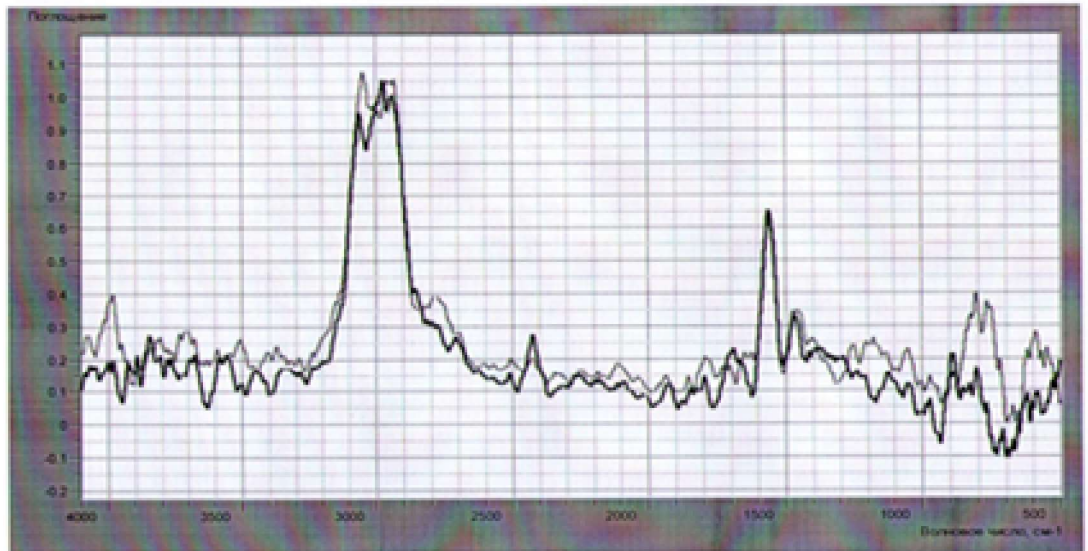
Müqayisə üçün müxtəlif iqlim şəraitlərində ekspozisiya edilmiş ASPE-nin ərintilərinin axıcılıq göstəricilərinin ekspozisiya müddəti və şəraitindən asılı olaraq dəyişməsi öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, Dağlıq zonada ekspozisiya edilmiş ASPE nümunələrinin ərintilərinin axıcılıq göstəriciləri 5 ay müddətində Abşeron yarımadası və Qazax rayonunda ekspozisiya edilmiş nümunələrə nisbətən yüksəkdir və müvafiq olaraq: $lg\left(\frac{\partial AG_r}{\partial AG_o}\right)$ mənfi 3.8; mənfi

1.9 və mənfi 2.3 olmuşdur. Axıcılıq göstəricilərinin dəyişməsinin sürət sabitləri isə: 0.527; 0.371 və 0.434 qiymətləri ilə dəyişmişdir (190°C, 1.2-10.0 kq yük altında axma göstəricilərinə əsasən).

Ekspozisiya edilmiş nümunələrin ilkin orta molekulyar kütləsi (\bar{M}_w) - 85900÷90570-dən 6 ay müddətində Abşeron yarımadasında – 30%, Qazax rayonunda – 30%, Dağlıq zonada isə 40%-ə qədər azalmışdır. Ekspozisiya edilmiş nümunələrin orta molekulyar kütləsinin

30-40% azalması istismar prosesinin ilk mərhələlərində destruksiya reaksiyalarının nisbətən intensiv getdiyini göstərir. Ekspozisiyadan 5-6 ay sonra strukturlaşma reaksiyalarının sürətinin artması nəticəsində ilkin orta molekulyar kütləsinin bir qədər artması müşahidə edilir [3,4].

Emal və istismarda olmuş polimerlərin İQ spektrləri göstərilən təsirlərdən sonra polimerlərin quruluşunda əmələ gələn dəyişiklikləri öyrənməyə imkan verir. İQ spektrdə 1700 cm^{-1} müvafiq oksigenli $>C=O$ qruplarının, hidrosil qruplarına dəyişməsi nəticəsində 3400-dən 3600 cm^{-1} qədər intensiv udulma zolaqları müşahidə edilir. ASPE-nin termiki parçalanması nəticəsində oksigenli qruplarla yanaşı ikiqat əlaqənin əmələ gəlməsi müşahidə edilir, bu destruksiya prosesinin $>C=C<$ ikiqat əlaqələr hesabına getmədiyini göstərir. Tədqiqatlar göstərir ki, oksidləşmənin ilkin mərkəzi oksigenli qruplar və ya şaxələnmələr yanındakı qruplardır. Oksidləşmə zamanı aldehid, turşu, efir və anhidrid qruplarının əmələ gəlməsi müşahidə edilir. Bu hava oksigeninin polietilenə açıq iqlim şəraitində asan diffuziyası ilə izah edilir, eyni zamanda ilkin və istismarda olmuş ASPE-lərin İQ-spekrlərinin kompensasiya ayrılarda da yaxşı müşahidə olunur (şəkil).



İlkin və istismarda olmuş ASPE-nin İQ spektrlərinin kompensasiya ayrılıqları.

Qocalma prosesinə təsir edən amillərdən biri də nümunələrin qalınlığıdır. Qalınlığı

0.05; 0.25; 0.65 mm olan nümunələri sınaqdan çıxarılmış və göstərilmişdir ki, nümunələrin

qalınlığı 0.2-dən 1.0 mm qədər artdıqda onların işıqda qocalma müddəti 560 saatdan 1100 saata qədər artır. Bu polimer nümunəsinə

oksigenin diffuziyasının zəifləməsi ilə izah edilir. Eyni zamanda davamlılıq və nisbi uzanmanın dəyişməsi müşahidə edilir (cədvəl).

ASPE-nin dartılmada davamlılığının və nisbi uzanmasının ekspozisiya vaxtından asılılığı

Nümunə	Qalınlıq, mm	Sınaq müddəti, saat, dartılmada qırılma və nisbi uzanma göstəriciləri											
		σ_q , MPa						L, %					
		0	100	200	300	400	500	0	100	200	300	400	500
ASPE-16603-011	0.05	12.5	12.4	11.5	11.2	10.5	10.1	600	584	572	540	510	500
	0.25	14.0	13.5	13.2	13.0	12.8	12.5	540	530	525	520	510	500
	0.65	16.8	16.5	16.3	16.1	16.0	15.8	510	500	482	465	460	450

TASPE-nin qırılmada davamlılığı dəyişməyə də nisbi uzanmanın göstəricisi 90%-ə qədər azalır. Göstərilən xüsusiyyətlər onunla izah edilir ki, TASPE-də həll olmayan fraksiya polimer əsasında aktiv doldurucu funksiyasını yerinə yetirir. Belə doldurucu işə polimer əsasda gərginliklərin yaranmasına, polimerin kövrəkliyinin artmasına, nisbi uzanmanın (10% qədər), çat əmələgəlmə müqavimətinin, elastikliyin, davamlılıq göstəricilərinin azalmasına, bərkliyin artmasına səbəb olur. Bununla yanaşı kimyəvi quruluş çevrilmələrinin TASPE-nin amorf fazada getdiyindən fazalararası sərhəddin zəifləməsi baş verir. Nəticədə polimer davamlılığını itirir və kövrək materiala çevrilir.

Yuxarıda göstərilənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki, TASPE-nin optimal emal rejimlərini təyin etmək üçün TASPE-nin reoloji xassələrinin təyini böyük əhəmiyyət kəsb edir. TASPE üçün az sürüşmə gərginliklərində axma göstəricisi aşağıdır. Gərginliyin artması TASPE-nin axma göstəricisini artırır. Çox hallarda TASPE-nin axmasının artması ilkin ASPE-nə nisbətən sürətlidir. Buna səbəb TASPE-də həll olmayan fraksiyanın polimerin özlü axma enerjisini artırmasıdır. Ancaq TASPE-nin özlü axma sürətini tənzimləmək mümkündür. Emal temperaturunu dəyişməklə, yəni temperaturu

artırmaqla ərintinin axıcılığını artırmaq olar [8].

Təkrar emala daxil olan polimerin göstərilən quruluş xüsusiyyətləri onun fiziki-mexaniki və texnoloji xassələrinə ciddi təsir göstərir. Təkrar emal proseslərində polimer əlavə mexaniki-kimyəvi təsirlərə və termooksidləşmə proseslərinə məruz qalır.

Modifikasiya edilmiş sistemlərdə onların quruluşunu səciyyələndirən əsas göstəricilərdən biri onların ərintilərinin özlülüyüdür. Xətti quruluşa malik polimerlərin modifikasiyası onların reoloji xassələrini və bununla əlaqədar emal rejimlərini dəqiqləşdirməyə imkan verir.

Yerdəyişmə gərginliyi τ aşağıdakı formula ilə hesablanmışdır:

$$\tau = \frac{p \cdot r}{2l} \quad (1)$$

burada: p – viskozimetrin silindrində xüsusi təzyiq, Pa;

l və r – müvafiq olaraq kapilyarın uzunluğu və radiusu, mm.

Yerdəyişmə sürəti aşağıdakı formula ilə hesablanmışdır:

$$\dot{\gamma} = \frac{(3+n)Q}{n \cdot r^3} \quad (2)$$

burada : Q - ərintinin kapilyardan axmasının həcmi sürəti, sm³/san;

r – kapilyar radiusu, mm;

n – polimer ərintisinin anomal axma göstəricisidir.

$$n = d(\lg \gamma) / d(\lg \tau) \quad (3)$$

burada : n $\lg \dot{\gamma}$ - $\lg \tau$ asılılığı üzrə təcrübə axma əyrilərinin əyilmə bucağının tangensi kimi qəbul edilir. $\dot{\gamma}$ - kapilyarda yerdəyişmə sürətinin orta qiymətidir.

Göstərilən özlülük anomallığının əsas göstəricisi olan “ n ”-in qiymətinin emal rejiminin dəyişməsi və özlülüyn artması ilə təsdiq edilir.

ASPE-nin örtük nümunələrinin ilkin və istismardan sonra xassələrinin müxtəlif temperaturlarda tədqiqi prosesinin dəqiqliyini artırmaq məqsədilə düzəliş əmsallarının qiymətləri müəyyənləşdirilmişdir [8].

Polimer nümunələrinin reoloji xassələrinin öyrənilməsi zamanı Beqli üsulundan istifadə edilmişdir. Beqli üsulundan istifadə edildikdə $\lg \tau$ -nun qiyməti aşağıdakı formula ilə təyin edilir:

$$\lg \tau - \lg \frac{P}{2\left(\frac{\tau}{r} + m\right)} \quad (4)$$

burada : m – düzəliş əmsəlidir.

Düzəliş əmsalı reoloji xassələrə təsir edən amillərlə funksional asılılıq təşkil edir:

$$m = f\left(P, T, \tau, j, \frac{e}{r}\right) \quad (5)$$

burada : T – temperatur, $^{\circ}\text{C}$; j – sürüşmə deformasiyasının sürətidir, s^{-1} .

Bu qiymətlər $0 \div (10 \div 20)$ həddində dəyişir. Sürüşmə gərginliyinin Beqli üsulu ilə hesablanması $\lg \tau$ daha dəqiq təyin olunmasına imkan verir.

Alınmış nəticələr ASPE-nin şlamlı doldurulmuş nümunələrin ərintilərinin axma əyrilərinin təyində istifadə edilmişdir. Müxtəlif dərəcədə doldurulmuş nümunələrin axma əyriləri üzərində sürüşmə gərginliyinin böhran qiymətlərinə xas olan gərginlik nöqtələri yaranır və ekstrudatların üzərində qabarcıqlar əmələ gəlir. Ekstrudatın normal forması “nyuton” axma rejiminə uyğundur.

ƏDƏBİYYAT

1. Заиков Г.Е., Полишук А.Я. Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 2. С. 644-664.
// Zaikov Q.E., Polishuk A.Y. Noviye aspekti problemi stareniya i stabilizatsii polimerov.// Uspekhi khimii. 1993. T. 62. № 2. s. 644-664.
2. Фридман М.Л. Специфика реологических свойств и переработка вторичных полимерных материалов. / Пути повышения эффективности использования вторичных полимерных ресурсов. / Тез. докл. Всесоюз. конф., М. 1985. ч.1. С. 73-74.
//Fridman M.L. Spesifika reologicheskikh svoystv i pererabotka vtorichnikh polimernikh materialov./ Puti povisheniya effektivnosti ispolzovaniya vtorichnikh polimernikh resursov./ Tez.dokl. Vsesoyuzn. konf., M. 1985. ch.1. s.73-74.
3. Bilalov Y.M., Hüseynov F.İ., Əhmədova Ü.M. İstismarda olmuş aşağı sıxlıqlı polietilenin təkrar emalı prosesinin bəzi ekoloji və iqtisadi aspektləri. // Ekoenergetika elmi-texniki jurnalı, 2011. № 1. s.42-46.
Bilalov Y.M., Huseynov F.I., Ahmadova U. M. İstismarda olmuş aşağı sıxlıqlı polieilenin

tekrar emalı prosesinin bəzi ekoloji və iqtisadi aspektləri. // Ekoenergetika elmi-texniki jurnalı. 2011. № 1. s.42-46.

4. Bilalov Y.M., Məmmədova R.S. Aşağı sıxlıqlı polietilen tullantılarının təkrar emalı zamanı modifikasiyası. “Həyat fəaliyyətinin təhlükəsizliyi”. / Elmi konf. material., Sumqayıt, 1998, s.46-47.

Bilalov Y.M., Mammadova R.S. Ashagi sikhligli polietilen tullantilarinin tekrar emali zamani modifikasiyası. “Hayat fealiyyatinin tehlikesizliyi”. /Elmi konf. material., Sumqayit. 1998. s.46-47.

5. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. Пер. с англ. Под ред. Малинского Ф.М. – Москва. 1959. 251 с.

// Grassi N. Khimiya prosesov destruksii polimerov. Per. s angl. Pod. red. Malinskogo F.M. Moskva. 1959. 251 s.

6. Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачик З.А. Использование пластмассовых отходов за рубежом. // Пласт. массы. 2002. № 5. С. 44-48.

// Ponomareva V.T., Likhacheva N.N., Tkachik Z.A. *İspolzovaniye plastmassovikh otkhodov za rubejom.* // *Plast. massi.* 2002. № 5. s. 44-48.

7. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. Кузминского А.С. М: Химия. 1966. 212 с.

// *Stareniye i stabilizasiya polimerov. Pod. red. Kuzminskogo A.S.* – М: Khimiya. 1966. 212 s.

8. Bilalov Y.M., Məmmədova R.S., Hüseynova Z.N. Polietilen örtüklərin qocalma proseslərinə istismar şəraiti amillərinin təsiri. // *Azərbaycan Texniki Ali Məktəbi Xəbərləri.* Bakı. 1999. № 3-4. s.60-64.

Bilalov Y.M., Mammadova R.S., Huseynova Z.N. Polietilen ortuklerin gocalma proseslerine istismar sheraiti amillerinin tesiri. // *Azerb. Tekhn. Ali. Mekt. Kheberleri.* Bakı. 1999. № 3-4. s.60-64.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫВШЕГО В ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

У.М.Ахмедова, **Я.М. Билалов**, Н.А.Зейналов, Л.Н.Кулибекова, С.М.Мамедова

Изучены особенности структуры бывшего в естественных климатических условиях в разное время в эксплуатации полиэтилена низкой плотности. Показано, что в структуре бывшего в эксплуатации полиэтилена, а также в его физико-механических свойствах происходят различные интенсивные изменения. Этот процесс объясняется легкой диффузией кислорода воздуха в полиэтилен в климатических условиях.

Ключевые слова: вторичный полиэтилен низкой плотности, деструкция, структурирование, реологические свойства, модификация, наполнитель.

CHEMICAL STRUCTURE PROPERTIES AND SOME RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF FORMERLY USED LOW DENSITY POLYETHYLENE

U.M.Akhmedova, **Y.M. Bilalov**, N.A.Zeynalov, L.N.Gulubeyova, S.M.Mamedova

The article analyzes structural characteristics of low-density polyethylene formerly used under natural climatic conditions at different times. It revealed that different intensive changes occur in the structure of formerly used polyethylene. This process is accounted for by slight diffusion of air oxygen into polyethylene under appropriate climatic conditions.

Keywords: secondary low density polyethylene, destruction, structuring, rheological properties, modification, filler.

Redaksiyaya daxil olub 02.03-2014.