

UOT 547.678.074

ELASTOMERLƏR VƏ ELASTOMER QARIŞIQLARININ MODİFİKASIYASI**D.S.MƏMMƏD HƏSƏN-ZADƏ**

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr., 20; e-mail: ihm@adna.baku.az

SKEP, SKEPT-PVX və SKEPT-XAPP qarışıqların alınmasının xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, mexaniki qarışıqlardan fərqli olaraq, istilik-mexaniki təsir şəraitində emal edilmiş qarışıqlarda SKEP-PVX və SKEPT-PVX sopolimerləri əmələ gəlir. SKEPT-XAPP qarışıqlarının özlülüyünə təsir edən faktorlar öyrənilib. Göstərilib ki, modifikasiya olunmuş qarışıqlar əsasında vulkanizatların xassələri yüksəkdir.

Açar sözlər: elastomer qarışıqları, modifikasiya, vulkanizatlar

Polimerlərin kimyəvi modifikasiya prosesinin səmərəliyini mexaniki-kimyəvi sintezlə müəyyən dərəcədə əldə edilə bilməsi, polimerlərin ənənəvi emal şəraitində, mexaniki-kimyəvi sintezlə modifikasiyasının daha məqsədəuyğun olduğunu göstərmişdir [1-4]. Müasir emal proseslərinin intensivləşməsi

mexaniki-kimyəvi sintez üçün səmərəli şərait yaradır.

Təqdim olunmuş işin məqsədi elastomerlərin və elastomer qarışıqlarının ənənəvi emal şəraitində funksional qruplu polimerlərlə modifikasiyasının tədqiqidir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Kauçuk əsaslı elastomərə mexaniki qarışdırma yolu ilə funksional polimerlər əlavə edilir və qarışdırma 60°C-də rezin qarışdırıcıda 4-5 dəqiqə ərzində aparılır, qarışıq bir necə saat ərzində saxlandıqdan sonra ona yenidən qarışdırma yolu ilə başqa inqrediyentlər əlavə edilir və 8-10 dəqiqə ərzində 80°C-də qarışdırılır. Modifikasiya

edilmiş elastomer qarışıqlarının qarışdırmadan sonra relaksasiya proseslərinin tamamlanması üçün bir necə saat ərzində saxlanılır. Qarışıqların fiziki-mexaniki xassələri aşağıdakı üsullarla öyrənilib: mexaniki tədqiqatlar, İQ-, hidrostatik çəkilmə, istilik tədqiqatları.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

SKEPT:PVX (90:10) qarışığının dinamik modulunun (E) və mexaniki itkilərin bucağının tangensinin ($\text{tg}\delta$) temperaturdan asılılıq əyrilərində, SKEPT-in və PVX-nın belə asılılıqlarından fərqli olaraq [5,6], relaksasiya keçidi sərhədi yüksək temperatur tərəfə genişlənir. Relaksasiya keçidi 70°C-də, 55°C-də, daha iki keçid isə 90 və 100°C-də müşahidə edilir. Bu, qarışıqda müxtəlif şüşələnmə temperaturuna (T_g) malik SKEPT və PVX olması ilə izah edilir.

SKEPT-in relaksasiya keçidləri dinamik modula görə -70°C-də, mexaniki

itkilərin bucağının tangensinə görə isə -50°C-də müşahidə edilir. Ancaq dinamik modulun PVX-nın T_g sahəsində dəyişməsi daha intensivdir. E-T və $\text{tg}\delta$ -T asılılıqların vəziyyətinin dəyişməsi, qarışıqların quruluşunun SKEPTvə PVX-dan fərqli olduğunu göstərir.

SKEPT-PVX mexaniki və SKEPT-PVX (80:20) istilik-mexaniki təsirdən sonrakı qarışıqlarının xassələrindəki fərq də istilik-mexaniki təsir nəticəsində quruluşun dəyişməsi ilə izah edilir.

Mexaniki qarışıqlarda PVX-nın T_g

sahəsində dəqiq keçidlər müşahidə edilir və bu keçidlər yüksək temperatura tərəf yönəlmişdir.

İstilik-mexaniki təsirdən sonrakı SKEPT-PVX qarışığını $tg\delta$ -T asılılığında PVX-nın T_g -dən sonra maksimumunun əmələ gəlməsi SKEP fazasının sürətli relaksasiyası ilə izah edilir. Bunlar SKEPT - PVX qarışıqlarının, ilkin polimerlərə nisbətən, daha çox konformasiya yığıcı quruluşuna malik olması ilə izah edilir.

SKEP və SKEPT-in PVX ilə mexaniki qarışıqları əsasında vulkanlaşmış kompozisiyaların xassələri, modifikasiya edilməmiş SKEP və SKEPT-in peroksid vulkanizatlarının xassələrinə nisbətən, pisdır və bu PVX-nın göstərilən elastomerlərlə pis qarışması ilə izah edilir. Bu qarışıqlar ekstruderdə 140-150°C-də, 3.6 MPa təzyiqdə və 200 dövr/dəq istilik mexaniki təsir (İMT) şəraitində emal edildikdə onlar əsasında kompozisiyaların xassələrinin xeyli yaxşılaşması əldə edilir.

Qarışıqlarda İMT nəticəsində SKEP-PVX və SKEPT-PVX sopolimerlərinin əmələ gəlməsi, bu sopolimerlərin metal oksidləri -

MgO, ZnO və PbO ilə peroksidsiz, kimyəvi birləşmiş PVX hesabına, vulkanlaşması ilə təsdiq edilmişdir.

Etilen-propilen sopolimerlərinin PVX ilə modifikasiyası, PVX-nın axma temperaturundan yüksək temperaturada aparılmışdır. Bu şəraitdə emal PVX-nın qarışıqda yaxşı dispersləşməsinə və elastomer faza ilə kimyəvi əlaqəsini təmin edir. Elastomer fazanın dispers PVX fazası ilə güclənməsi effekti də baş verir. Kompozisiyaların elastikliyin azalması və bərkliyin artması bu effektiv əlaqəyə aiddir.

SKEP-PVX və SKEPT-PVX qarışıqlarına 5, 10% kütlə xlorparafin – XP-40 əlavə edildikdə, bu qarışıqların vulkanizatlarının xassələrinin yaxşılaşması XP-40-in sistemin polimerlərinin qarşılıqlı dispersləşməsinə təsiri ilə izah edilir. XP-40 qarışıqda fazalar arası əlaqə rolunu oynayır.

SKS-30 ARKM-15:SKEPT-60 (70:30) elastomer qarışığında SKEPT-in bir hissəsini (5-15 k.h.) metakril turşusu və ya akril-amidlə modifikasiya edilmiş SKEPT-lə əvəz etdikdə qarışıqlar əsasında kompozisiyaların texnoloji və fiziki-mexaniki xassələri yaxşılaşır (cədv.1).

Cədvəl 1. SKS-30 ARKM-15:SKEPT-60:SKEP-MAT və SKEP-AA qarışıqlarının vulkanizatlarının fiziki – mexaniki xassələri

SKS-30 ARKM-15	Qarışıqların tərkibi, k.h.				
	70	70	70	70	70
SKEPT-60	30	25	20	15	15
SKEPT-MAT*	-	5	10	15	-
SKEPT-AA**	2	3	4	5	6
Vulkanizatların xassələri					
1. 300% uzanmada gərginlik, MPa	7.8	8.3	8.9	9.2	9.0
2. Qırılmada möhkəmlik həddi, MPa	17	17	19	20	19
3. Nisbi uzanma, %	470	490	502	520	502
4. Cırılmaya müqavimət, kN/m	50	54	57	58	58
5. Çoxdəfəli deformasiyada yorulmaya müqavimət ($E_{din}=200\%$, $V=250$ dövr/dəq, $t=23^{\circ}C$), min dövr	11	16.5	19	23	19
6. 100°C-də 72 saat müddətində istilik təsirinə müqavimət əmsalları	K_{δ}	0.72	0.76	0.82	0.85
	K_I	0.65	0.69	0.74	0.76

7. Çoxdəfəli deformasiyada istilik əmələgəlmə,	K	340	336	333	338	338
--	---	-----	-----	-----	-----	-----

Qarışıqın tərkibi –çəki hissəsi ilə, polimerlərin qarışığının 100 k.h.: kükürd-1.8; sulfenamid TS-1.3; sink oksidi -3.0; olein turşusu – 1.0; stearin – 1.0; rubraks – 3.0; antioksidant – 1.0; PN-6 yağı -10; texniki karbon 11-245 - 60. Vulkanlaşma 155°C, 30 dəqiqə müddətində.

* SKEPT-də PMAT-ın 12-13% kütlə;

** SKEPT-də PAA-nın 18% kütlə.

Etilen propilen sopolimerlərinin başqa polimerlərlə birgə qarışmasını və vulkanlaşmasını yaxşılaşdırmaq üçün bu qarışıqlara polyar qruplu maddələr və ya polimerlər əlavə edilir. Bu məqsədlə müxtəlif dərəcədə xlorlaşdırılmış, sulfoxlorlanmış ataktik polipropilenin SKEPT-60-la qarışıqlarının texnoloji və fiziki-mexaniki xassələri öyrənilmişdir.

SKEPT - XAPP qarışıqlarının 100°C-də axma əyrilərinin tədqiqi göstərir ki, SKEPT-XAPP (90:10) qarışığındakı XAPP-də xlorun miqdarı artdıqca qarışıqın özlülüyü artır. Özlülüyn artması iki amilin təsiri ilə izah edilir: birinci - XAPP-nin SKEPT-ə nisbətən daha yüksək özlülü axma enerjisi; ikinci - XAPP-nin SKEPT-lə əlaqələnməsi ilə. Bu qarışıqlar üçün özlülü axma qeyri Nyuton xassəli və özlülüynün anomal göstəricisi $n=2.4-3.0$ qiymətlərindədir.

XAPP-də xlorun miqdarının artması axıcılığın ümumi mexanizminə təsir etmir və yalnız özlülüynün dəyişməsi ilə səciyyələnir.

Gərginliyin $\tau=(1-1.35)10^5$ Pa qiymətlərində müxtəlif temperaturlarda (100-

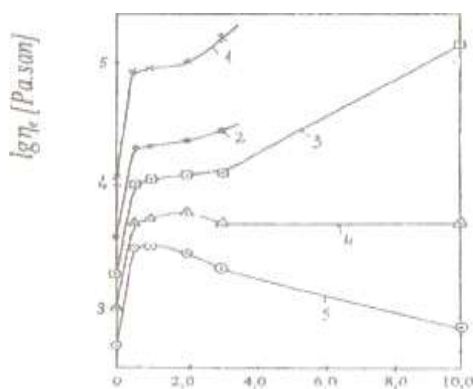
200°C) özlülüynün təyini qarışıqda XAPP-nin miqdarından asılı olaraq (5-25% kütlə) özlülüynün additiv göstəricilərindən xeyli fərqləndiyi müşahidə edilir.

Tədqiqatlar üçün tərkibində 66.2% kütlə olan XAPP götürülmüşdür. Bu, elastomer-XAPP sistemində əlaqə səmərəliliyinin daha yaxşı təyin edilməsi məqsədini güdür.

Bu qarışıqlarda özlülüynün artması SKEPT-lə XAPP arasında kimyəvi əlaqənin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Temperatur artdıqca bu əlaqənin intensivliyi artır. XAPP-nin qarışıqda miqdarı artdıqca özlülü axmanın aktivləşmə enerjisi 49-dan 60 kC/mol-a qədər artır. Bu, eyni zamanda, SKEPT-in axma aktivləşmə enerjisinin (49 kC/mol) XAPP-nə (167 kC/mol) nisbətən çox az olması ilə izah olunur.

SKEPT-XAPP qarışıqlarının müxtəlif gərginliklərdə və temperaturlarda axma əyrilərinin tədqiqi göstərir ki, axma mexanizmi yalnız XAPP-nin 20% kütlə miqdarından sonra ciddi dəyişir (şəkil).



Qarışıqda XAPP miqdan, k.h.

SKEPT-XAPP qarışığı ərintilərinin özlülüynün, sabit sürüşmə gərginliyində - $\tau=1,35 \cdot 10^5$ Pa, XAPP-nin miqdarından asılılıqları: temperatur, °C: 1-100; 2-130; 3-150; 4-180; 5-200.

Cədvəl 2. SKEPT-XAPP qarışıqları əsasında alınmış vulkanizatların xassələri.

SKEPT-60		Qarışıqların tərkibi, k.h.						
		100	97.5	95	92.5	90	87.5	85
XAPP		-	2.5	5	7.5	10	12.5	15
		Vulkanizatların xassələri						
Qırılmada möhkəmlik həddi, MPa		20.7	21.9	22.7	22.6	21.5	19.3	17.8
100% uzanmada şərti gərginlik, MPa		3.6	4.3	4.2	4.3	4.5	3.75	3.5
300% uzanmada şərti gərginlik, MPa		13.6	14.8	14.3	13.7	13.4	13.7	1.9
Nisbi uzanma, %		380	410	445	460	490	450	440
Nisbi qalıq deformasiyası, %		14.0	15.2	18.2	19.5	21.5	23.2	24.1
Cırlmaya müqavimət, kN/m		32.9	45.1	47.3	50.8	51.7	50.9	51.7
Elastiklik, %		40.0	41.0	41.5	40.9	39.0	37.2	35.5
TM-2 üzrə bərklik, ş.v.		70.0	69.5	70.0	68.5	69.2	71.0	71.5
120°C-də 138 saat müddətində istilik təsirinə müqavimət əmsalları	k_{δ}	0.76	0.83	0.85	0.90	0.94	0.98	1.10
	k_l	0.41	0.44	0.46	0.50	0.52	0.49	0.47
Çoxdəfəli dartılmada davamlılıq (E_{din} =200%; V =250 dövr/dəq; t =23°C), min dövr		1.150	3.25	5.17	6.74	8.950	1.880	1.350
Metalla əlaqə möhkəmliyi, MPa		1.45	2.40	2.72	2.95	3.05	3.12	3.20
23°C-də 120 saat müddətində benzində şişmə dərəcəsi, %		114.1	108.1	106.5	110.1	114.8	116.9	118.5
Yanma vaxtı, san.		292*	360*	390*	851	65	45	30
Otaq temperaturunda 32 gün müddətində şişmə dərəcəsinə görə kimyəvi dayanıqlı- lıq,%	H ₂ SO ₄ (qatı)	31.13	31.4	32.6	31.4	33.2	31.7	32.1
	HNO ₃ (qatı)	9.8	9.52	9.7	9.45	9.65	9.52	9.85
	HCl (qatı)	22.3	23.2	22.8	23.7	24.3	23.3	23.2
	NaOH 40%-li məhlul	0.014	0.0111	0.0095	0.0085	0.0089	0.011	0.0092

*Tamam yanma

**Bu vaxtdan sonra yanma dayanır . Qarışıqlarda SKEPT-XAPP-nin 100 k.h-nə görə k.h. ilə: stearin turşusu — 1.0; TMTD — 1.5; MBT-0.5; sink oksidi-5.0; kükürd-2.0; texniki karbon (II- 234)-50 vardır. Vulkanlaşma 155°C-də, 30 dəq. müddətində aparılmışdır.

Bu göstərilən qarışıqların SKEPT-in ənənəvi emal rejimlərində işlədilməsinə imkan verir.

Qarışıqların İQ spektrlərinin analizi, XAPP-nin miqdarı 25% kütlə olduqda 1110 sm^{-1} udulma zolağının - XAPP-nə xas zolağın genişlənməsi, qarışıqlarda kimyəvi əlaqənin yarandığını göstərir. $>\text{C}=\text{O}$ qruplarına xas 1610 və 1710 sm^{-1} zolağının intensivliyinin artması emal proseslərində XAPP-nin oksidləşməsi ilə izah olunur. Alınmış nəticələr SKEPT-XAPP sistemində birgə emal zamanı temperaturun təsirindən sistemin polimerləri arasında əlaqənin yaranması və blok və calaq sopolimerlərin əmələ gəlməsini təsdiq edir.

Nəzərdə tutulur ki, vulkanlaşma zamanı bu əlaqələrin yaranması davam edəcəkdir. Göstərilən qarışıqlar əsasında alınmış vulkanizatların xassələrinin tədqiqi göstərmişdir ki, onlar yalnız SKEPT əsasında vulkanizatlara xas olmayan xassələrə malikdirlər (cədvəl 2).

SKEPT-XAPP qarışıqları əsasında vulkanizatların SKEPT əsasında vulkanizatlara nisbətən, bir sıra xassələri – çoxdəfəli dartılmada dayanıqlılığı, istilik təsirinə müqaviməti, metallarla əlaqə davamlılığı, həlledicilərdə şişməyə müqaviməti və s. göstəriciləri artır və yanma vaxtı azalır.

NƏTİCƏLƏR

SKEP və SKEPT-in PVX ilə qarışıqları tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, bu polimerlərin mexaniki qarışıqlarından fərqli olaraq, $140\text{--}150^\circ\text{C}$ -də istilik-mexaniki təsir şəraitində emal edilmiş qarışıqlarda SKEP - PVX, SKEPT - PVX sopolimerləri əmələ gəlir. Qarışıqlarda PVX-in miqdarından ($5\text{--}30\text{ k.h.}$) asılı olaraq birləşmiş xlorun miqdarı $1.32\text{--}4.05\%$ kütləyə qədər dəyişir. SKEP-PVX və SKEPT-PVX qarışıqları, modifikasiya edilməmiş sopolimerlərdən fərqli olaraq, metal oksidləri ilə vulkanlaşır, SKEP və SKEPT vulkanizatlarına nisbətən, yüksək mexaniki, dinamik, relaksasiya və

kimyəvi davamlılığa malikdirlər.

SKEPT-XAPP qarışıqlarının özlüklüyünün XAPP-nin və XAPP-də xlorun miqdarından (25.46 və 66% kütlə) asılı olaraq monoton artması XAPP-nin SKEPT-ə nisbətən daha yüksək özlülük axma aktivlik enerjisinə malik olması və sistemin polimerlərinin kimyəvi əlaqələnməsi ilə izah edilir. Göstərilmişdir ki, SKEPT-XAPP qarışıqları əsasında vulkanizatların çoxdəfəli dartılmaya, istilik təsirinə müqaviməti, metallarla əlaqə davamlılığı, həlledicilərin təsirinə, yanmaya müqaviməti, SKEPT əsasında vulkanizatlara nisbətən yüksəkdir

ƏDƏBİYYAT

1. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. М.: Академкнига. 2007. 336 с.
// Савелуанов В.П. *Общая химическая технология полимеров*. М.: Академ- книга. 2007. 336 с.
2. Баронин Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. Твердофазная экструзия полимерных сплавов. // Химическая промышленность. 2002. № 3. С. 27–33.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1981. 656 с.
// Shyp A.M. *Високомолекулярніє соединениуа*. М.: Висшaya школа. 1981. 656 с.
4. Годовский Ю.К. Теплофизика поли-

- меров. Москва: Химия. 1982. 280 с.
//Годовский У.К. Теплофизика полимеров. Москва: Химия. 1982. 280 с.
5. Шихалиев К.С., МамедГасан-заде Д.С., Вафадарова З.М. Теоретические аспекты получения смесей полимеров. // Elmi əsərlər. Fundamental elmlər. ATU. Cild IV(13). №1. 2005. S.26-30.
//Shixhaliyev K.S., MamedGasan-zade D.S., Vafadaryova Z.M. Teoreticheskiye aspekti polucheniya smesey polimerov. // Elmi eserler. Fundamental elmler. ATU. Cild IV(13). №1. 2005. S.26-30.
6. Шихалиев К.С., МамедГасан-заде Д.С., Гусейнова З.Н. Комплексное исследование физико-механических свойств структурированного полиэтилена. // Известия высших технических учебных заведений Азербайджана. АГНА. 2002. №1. С.34.
//Shixhaliyev K.S., MamedGasan-zade D.S., Guseynova Z.N. Kompleksnoye issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv strukturirovannogo polietilena. // Izvestiya vicshtikh tekhnicheskikh uchebnikh zavedeniy Azerbaydjana. AGNA. 2002. №1. С.34.

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ И СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

Д.С.МамедГасан-заде

Исследованы особенности образования смесей SKEP, SKEPT-PVX и SKEPT-XAPP. Установлено, что в отличие от механического смешения, переработка SKEP-PVX и SKEPT-PVX в условиях тепломеханического воздействия приводит к образованию сополимеров. Изучены факторы, влияющие на вязкость смеси SKEPT-XAPP. Показано улучшение свойств вулканизатов на основе модифицированных смесей.

Ключевые слова: смеси эластомеров, модификация, вулканизаты.

MODIFICATION OF ELASTOMERS AND MIXTURES OF ELASTOMERS

D.S.Mamed Hasan-zadeh

Features of SKEP, SKEPT-PV and SKEPT-XAPP mixture formations have been analyzed. It found that as distinct from mechanical mixture, reprocessing of SKEPT-PV and SKEPT-XAPP in terms of thermo-mechanical impact leads to the formation of copolymers. Also, factors affecting the viscosity of SKEPT-XAPP mixture have been examined. It revealed improvement of vulcanizates properties on the basis of modified mixtures.

Keywords: elastomer mixtures, modification, vulcanizates.

Redaksiyaya daxil olub 18.03.2014.