

UOT 541.64

BUTADIEN-STİROL KAUCUKUNUN OKSIDLƏSMƏ XLORFOSFORLAŞMA REAKSİYASI İLƏ KİMYƏVİ MODİFİKASIYASININ ONUN TERMİKİ DAVAMLIĞINA TƏSİRİ

N.A.Əfəndiyeva, A.M.Mirzəyeva, E.M.Əliyev, A.M.Nəbiyev,
R.M.Alosmanov, A.Ə.Əzizov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23. e-mail: r_alosmanov@rambler.ru

Butadien-stirol kauçuku və onun oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası ilə sintez olunmuş modifikatının termiki xarakteristikalarının müqayisəli analizi aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, butadien-stirol kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası ilə modifikasiyası yeni tip sorbsiya materiallarının alınması üçün tətbiq oluna bilər.

Açar sözlər: butadien-stirol kauçuku, oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası, termiki analiz

Bu gün iqtisadi maraqlarla yanaşı ekoloji problemlər də olduqca aktual məsələlərdən biridir. İqtisadiyyatın inkişafının artan tendensiyası müqabilində ətraf mühitin çirklənməsi sürətlənmişdir. Əsasən butadien-stirol əsaslı polimerlərin ətraf mühitə atılması və onun yandırılması atmosfərə və digər ekoloji obyektlərə mənfi təsir göstərir. Onların məqsədyönlü kimyəvi modifikasiyası isə yeni materialların sintezi imkanlarına yeni təkan verir. Yəni belə polimerlərin ətraf mühitə atılaraq yandırılması əvəzinə ondan yeni praktiki əhəmiyyətli materialların sintezi olduqca mühümdür. Polidien makromolekullarında P-Cl rabitəli funksional qrupların əmələ gəlməsini təmin edən oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası perspektivli kimyəvi

modifikasiya üsullarından hesab olunur. Butadien-stirol kauçuku üçün bu reaksiya yeni tip fəza quruluşlu polimer materialların alınması ilə nəticələnir və modifikasiya məhsulların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi mühüm məsələlərdəndir [1,2].

Təqdim olunan məqalə butadien-stirol kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşma məhsulunun termiki xassələrinin analizinə həsr olunmuşdur. Termiki xassələrin, modifikasiqların istismar şəraiti və mürəkkəb quruluşlarının öyrənilməsi ilə sıx əlaqəsi aparılan tədqiqatların zəruriliyini daha da artırır. Ətraflı analiz üçün analoji şəraitdə ilkin polimerin termiki destruksiyası da aparılmış və nəticələr müqayisəli şəkildə tədqiq olunmuşdur.

TƏCRUBİ HİSSƏ

Təcrübələrdə Rusiya federasiyası, Voronej sintetik kauçuk zavodunun istehsalı olan SKS-30 markalı butadien-stirol kauçuku təmizlənmədən istifadə olunmuşdur. Oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası kauçukun 5%-li karbon-4-xlorid məhlulunda PCl_3 -lə oksigen iştirakında həyata keçirilmişdir. Termiki analiz üçün P-Cl rabitəli modifikatın hidrolizi aparılmış və alınmış polimer (FSKS-30) neytral reaksiyaya qədər yuyularaq vakuum-quruducu sobada qurudulmuşdur.

Termiki analiz TG-DSC/DTA cihazında (Almaniya, NETZSCH firması; STA 449 F3 Jupiter modeli) 30-990°C temperatur intervalında Al_2O_3 (korund) tigellərində, argon qazı mühitində (50

ml/dəq), 10 K/dəq qızdırılma sürətilə aparılmışdır. Təcrübələrdə havada qurudulmuş, 20-30 mq kütləli nümunələr götürülmüşdür.

Destruksiyanın təcrübə nəticələri termoqravimetriya (TQ), diferensial termiki qravimetriya (DTQ) və diferensial skanedici kalorimetriya (DSK) ayrılmasına əsasən çevrilmə dərəcəsinin (α) hesablanması ilə qiymətləndirilmişdir.

α aşağıdakı formül ilə hesablanmışdır:

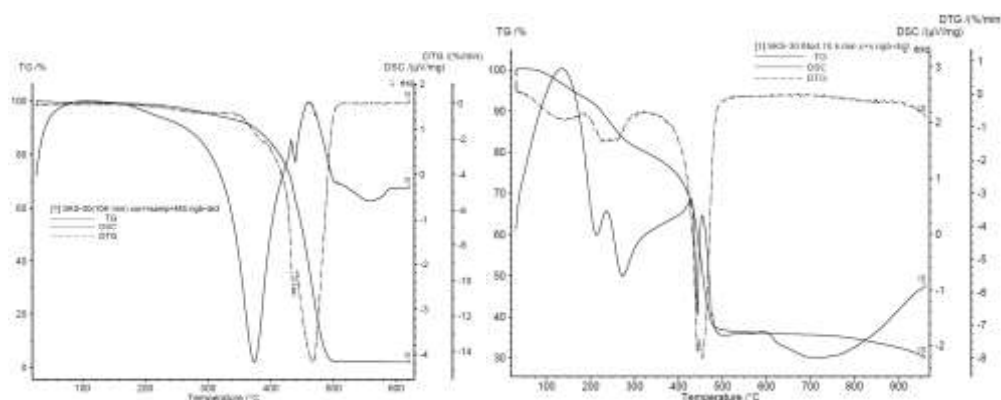
$$\alpha = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0 - m_\infty}$$

burada m_0, m_τ, m_∞ kütlənin uyğun olaraq başlanğıc, anında və qalıq miqdarıdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Butadien-stirol kauçukunun və onun əsasında oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası ilə

ilə alınmış modifikatın arqon mühitində termiki destruksiyası aşağıda göstərilmişdir.



Şəkil 1. SKS-30 və FSKS-30-nın TQ, DTQ və DSK əyriləri

Əyrilərindən göründüyü kimi istər ilkin polimer, istərsə də polimer sorbentin termiki destruksiyası üçmərhələlidir. Ədəbiyyat məlumatlarından [3] məlumdur ki, maksimum parçalanma temperaturu $\sim 277^{\circ}\text{C}$ olan birinci mərhələdə polimerdən əsasən metan qazı ayrılır. 339 və 439°C temperatur intervalında ayrılan qaz komponentlərinin tərkibi mürəkkəbləşir. Mass spektrometrik analizin nəticələrinə görə 374°C ayrılan qaz komponentləri əsas etibarilə etan, etilen, propadien, propen, propan, 1,3-butadien, buten, butan, tsiklopentadien, pentadien, penten, pentan, 1,3-tsikoheksadien, heksadien, heksen kimi maddələrdir [3]. Üçüncü mərhələdə ikinci mərhələ üçün xarakterik olan maddələrin ayrılması davam edir və stirol manqalarının destruksiyası başlayır.

İlkin polimerdən fərqli olaraq polimer sorbentin birinci mərhələsində (192°C temperatura qədər) baş verən $7,65\%$ kütlə itkisi polimerdən həlledicinin, eləcə də suyun ayrılmasının nəticəsidir. İkinci mərhələ kütlə itkisinə görə $192-327^{\circ}\text{C}$ temperatur in-

tervalını əhatə edir və $\sim 21\%$ -ə qədərdir. Kütlə itkisi polimerin modifikasiya olunmuş manqaları hesabına susuzlaşması (hidrat suyun kənarlaşması, anhidridləşmə) və modifikasiya olunmamış butadien manqaları hesabına metan qazının ayrılmağını göstərir. Üçüncü mərhələdə baş verən kütlə itkisi ($\sim 530^{\circ}\text{C}$ temperatura qədər) digər mərhələlərə nisbətən çoxluq təşkil edir ki, bu da stirol manqalarının destruksiyası ilə əlaqədardır.

Polimer və onun əsasında sintez olunmuş modifikatın termiki destruksiyası üçün sonrakı məlumatlar diferensial və integral metodlar vasitəsilə qeyri-izotermik şəraitdə araşdırılmışdır. Arqon mühitində aparılmış termiki destruksiyanın kinetik parametrləri Frimen-Kerrol, birbaşa diferensiallama və Kots-Redfern tənlikləri ilə hesablanmışdır. İstər ilkin polimer, istərsə də onun əsasında sintez olunmuş polimer sorbentin termiki destruksiyası üçmərhələli olduğundan kinetik parametrlər hər bir mərhələ üçün ayrı-ayrılıqda hesablanmışdır. Nəticələr aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

SKS-30 və onun əsasında sintez olunmuş polimer sorbentin termiki destruksiyanın kinetik parametrləri

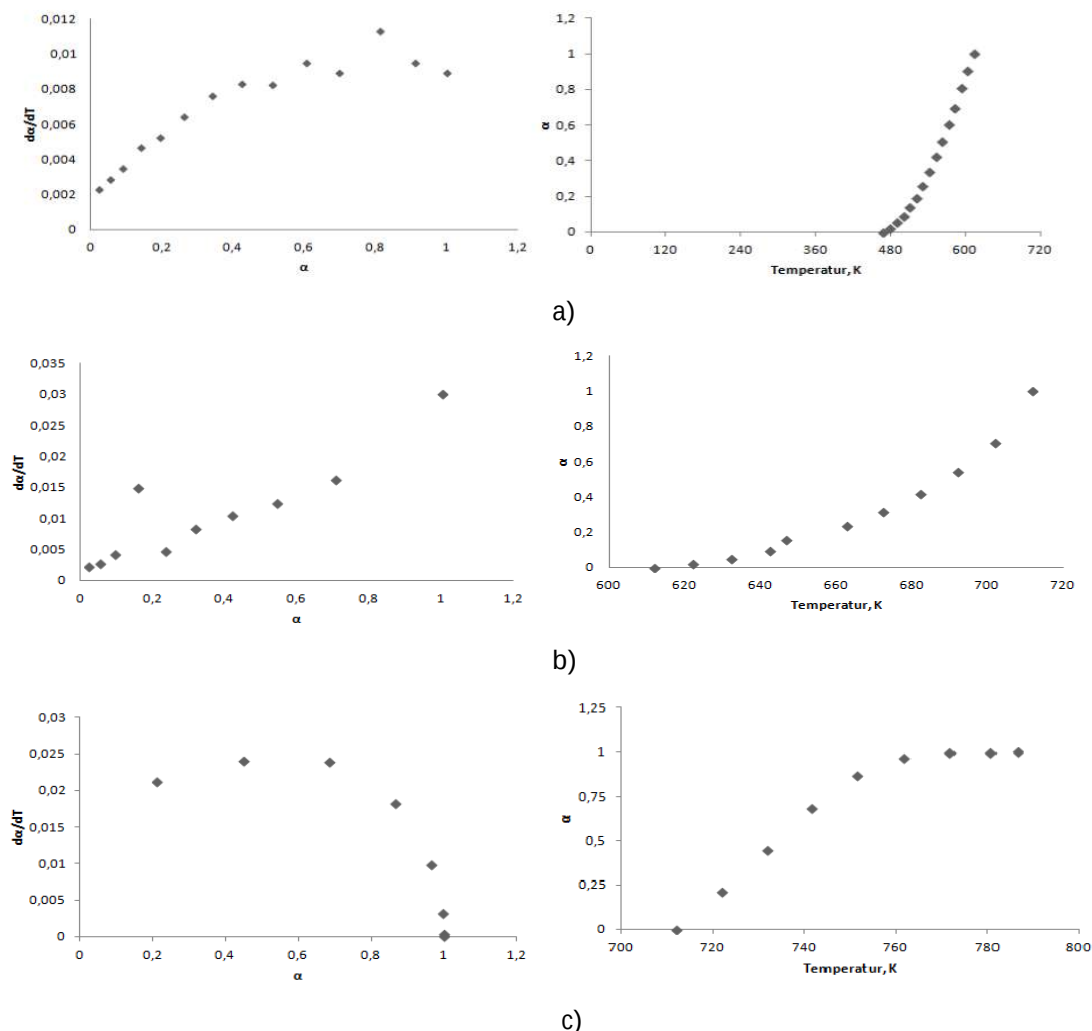
Maddə	Frimen-Kerrol			Birbaşa diferensiallama			Kots-Redfern		
	E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}	E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}	E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}
SKS-30	3.6	4.7	2.1	8.5	11.5	115.6	10.8	14.7	119.2
Modifikat	2.2	2.7	5.1	6.3	15.1	28.3	6.7	17.5	31.2
	n_1	n_2	n_3	n_1	n_2	n_3	n_1	n_2	n_3
SKS-30	1.5	3.1	0.2	1.4	2.2	3.8	13	19	19
Modifikat	1.9	0.3	0.8	2.4	6.9	1.7	14	27	18
	A_1	A_2	A_3	A_1	A_2	A_3	A_1	A_2	A_3
SKS-30	$0.3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$0.01 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^5$	$4.1 \cdot 10^{35}$	$1.8 \cdot 10^{15}$	$6.6 \cdot 10^{15}$	$1.1 \cdot 10^{47}$

Modifikat	$0.09 \cdot 10^2$	$0.02 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^6$	$72 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^{14}$	$2.9 \cdot 10^{18}$	$5.5 \cdot 10^{21}$
	k_1	k_2	K_3	K_1	k_2	k_3	k_1	K_2	k_3
SKS-30	$0.01 \cdot 10^2$	$0.07 \cdot 10^2$	$0.2 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^2$	$0.3 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	$7.3 \cdot 10^{11}$
Modifikat	0.6489	0.1486	$0.05 \cdot 10^2$	$0.86 \cdot 10^2$	$0.03 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^2$	$54 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.5 \cdot 10^{12}$

Cədvəldə təyin olunmuş aktivləşmə enerjiləri kkal/mol-la, eksponensial hədd qarşısındakı vurğu və sürət sabiti san^{-1} ilə verilmişdir. Reaksiya tərtibinin yüksək qiymətləri reaksiyanın zəif sürətli və dönmə xarakterli olması ilə izah oluna bilər. Bu məsələni parçalanmanın kinetik modellərini qurulması ilə izah etmək olar.

Polimer və onun əsasında sintez olunmuş sorbentin destruksiyanı mərhələlər üzrə analiz edərək bu nəticələr əldə olunmuşdur: polimer birinci mərhələdə D2

mexanizmi və pilləli depolimerləşmə, polimer sorbent isə A2 mexanizmi və pilləli depolimerləşmə; ikinci mərhələdə polimer P2 mexanizmi və tam depolimerləşmə, polimer sorbent isə F2 mexanizmi və kinetik zəncir ötürülməsinin müşahidə olunmadığı halda parçalanma; üçüncü mərhələdə isə həm polimer, həm də polimer sorbent F1 mexanizmi və kinetik zəncir ötürülməsinin müşahidə olunmadığı halda parçalanma ilə destruksiya məruz qalır (Şəkil 2,3).



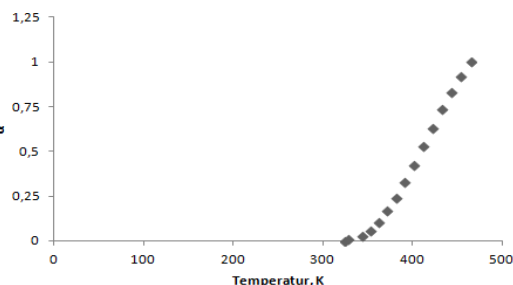
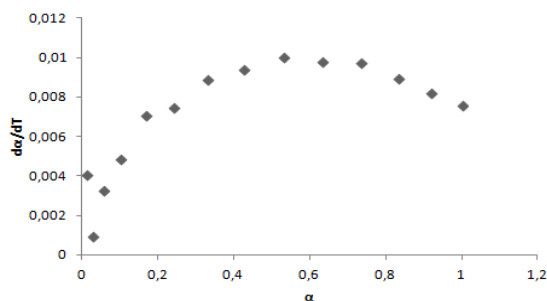
Şəkil 2. SKS-30 polimeri üçün qeyri-izotermik şəraitdə parçalanma mexanizmləri: a) D2 mexanizmi, b) P2 mexanizmi c) F1 mexanizmi

D2 mexanizmi silindrik formada olan bərk hissəciklər üçün uyğundur və silindrik

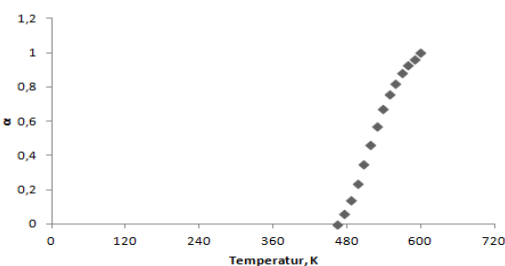
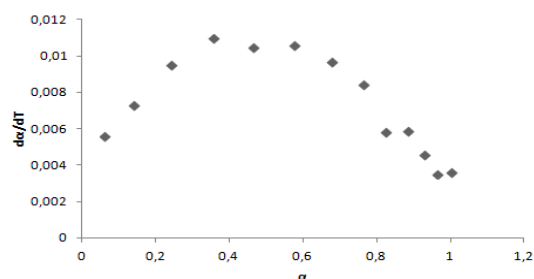
hissəciyin səthində baş verən diffuziyanı xarakterizə edir. P2 mexanizmi termiki

parçalanma zamanı yeni bərk qalığın və qaz halında uçucu məhsulların əmələ gəlməsini göstərir. F1 mexanizmi reaksiyadan sonra qalan fraksiyaların qatılığını xarakterizə edir. A2 mexanizmi qarışmış iki və daha artıq

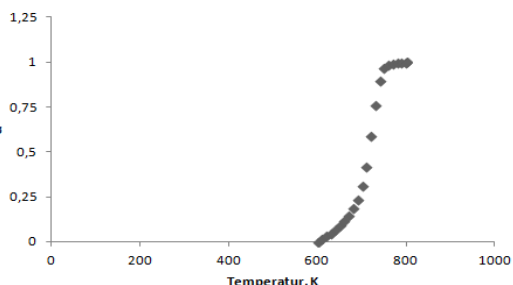
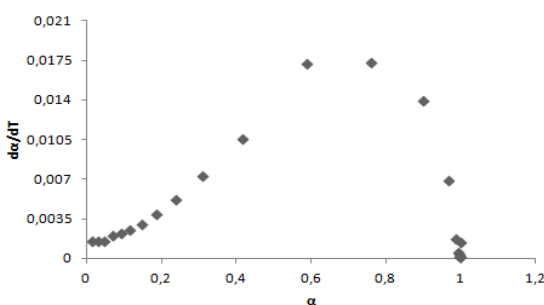
hissəcikdən məhsul itkisini xarakterizə edir. F2 mexanizmi də F1 mexanizmi kimi reaksiyadan sonra qalan fraksiyaların qatılığını xarakterizə edir.



a)



b)



c)

Şəkil 3. SKS-30 polimeri əsasında sintez olunmuş polimer sorbent qeyri-izotermik şəraitdə parçalanma mexanizmləri: a) A2 mexanizmi b) F2 mexanizmi c) F1 mexanizmi

Birinci mərhələdə polimer və polimer sorbent üçün xarakterik olan pilləli depolimerləşmə polimer zəncirinin sonundan monomer məqəllərinin qırılmasını göstərir. İkinci mərhələdə polimer üçün xarakterik olan tam depolimerləşmə polimer zəncirinin sonundan başlayır. Ədəbiyyat məlumatlarından [3] məlum olduğu kimi bu iki mərhələdə əsasən butadien məqəllərinin destruksiyası müşahidə olunur. Sonrakı mərhələdə isə zəncirin qırılması kinetik zəncirin ötürülmə-

sinin baş vermədiyi halda reallaşır ki, bu da striol məqəllərinin qırılmasını xarakterizə edir.

Alınan nəticələrin FPE və FSKD-nin termiki destruksiyasının nəticələri ilə müqayisəsi onu göstərir ki, SKN-26 kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası ilə modifikasiya onun əsasında sorbent kimi tətbiq olunan yeni tip materialların alınması üçün tətbiq oluna bilər [4, 5].

ƏDƏBİYYAT

1. Азизов А.А., Алошманов Р.М., Меликова А.Я. // Изв.вузов «Химия и химическая технология». 2003. Т. 46. вып. 6. С.25.
2. Əzizov A.Ə., Rəhimov R.A., Alosmanov R.M., Əkbərov O.H. Fosforturşu qruplu – $OP(OH)_2$ sorbentlərin alınma üsulu. Patent İ 2005 0142, 17.10.2005.
3. Мадорский С.Л. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир. 1967.– 328 с.
4. Рычков А.А., Рычков Д.А., Трифонов С.А. Стабильность электростатического заряда в пленках и волокнистых полиэтилена, модифицированных парами трихлорида фосфора. // Изв. РГПУ: Естественные и точные науки. 2007. т.8. №38. С.89-97.
5. Alosmanov R.M. Divinil kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının qanunauyğunluqları. // Kimya problemləri jurnalı. № 1. 2012. s. 37 – 49.

Aparılan tədqiqatlar Bakı Dövlət Universitetinin maliyyə dəstəyi ilə UNIVERSİTETDAXİLİ 50+50 QRANTLAR PROQRAMI çərçivəsində yerinə yetirilmişdir.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРОФOSFОРИЛИРОВАНИЯ НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ

**Н.А.Эфендиева, А.М.Мирзоева, Э.М.Алиев, А.М.Набиев,
Р.М.Алошманов, А.А.Азизов**

*Проведены сравнительные анализы термических характеристик бутадиен-стирольного каучука и модификата, синтезированного на его основе методом окислительного хлорфосфорилирования. Установлено, что модификация бутадиен-стирольного каучука методом окислительного хлорфосфорилирования может быть применена для получения нового типа сорбционных материалов. **Ключевые слова:** бутадиен-стирольный каучук, реакция окислительного хлорфосфорилирования, термический анализ.*

EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION OF BUTADIENE-STYRENE RUBBER BY OXIDATIVE CHLOROPHOSPHORYLATION ON ITS THERMAL STABILITY

**N.A.Afandiyeva, A.M.Mirzayeva, E.M. Aliyev, A.M.Nabiyev,
R.M.Alosmanov, A.A.Azizov**

Comparative analyses of thermal characteristics of butadiene-styrene rubber and its modificate synthesized by oxidative chlorophosphorylation reaction have been carried out. It revealed that the modification of butadiene-styrene rubber by oxidative chlorophosphorylation can be used to obtain a new type of sorption materials.

Keywords: butadiene-styrene rubber, oxidative chlorophosphorylation reaction, thermal analysis.

Redaksiyaya daxil olub 05.08.2013.