

UOT 54.185

G.M.Allahverdiyeva, R.M.Alosmanov, İ.A.Bünyadzadə
Bakı Dövlət Universiteti
gozel.abdullayeva2@gmail.com

POLİVİNİLXLORİDİN OKSIDLƏŞDİRİCİ XLORFOSFORLAŞMA REAKSİYASI İLƏ KİMYƏVİ MODİFİKASIYASI

DOI: 10.30546/2520-2049.72.2.2024.217

Açar sözlər: polivilxlorid, kimyəvi modifikasiya, oksidləşdirici xlorfosforlaşma, ultrabənövşəyi-görünən spektroskopiya, qadağan olunmuş zona, Tauc düsturu

Mövcud polimerlər əsasında kimyəvi modifikasiya kimi metodlardan istifadə edərək yeni materialların hazırlanması kiçikmolekullu birləşmələrin polimerləşməsi ilə alınmasından dəfələrlə ucuz və asan üsuldur. Verilmiş başlıq istiqamətində görülən işdə polivilxloridin (PVX) toluol mühitində PCl_3 ilə oksigen iştirakında modifikasiyası prosesi ələ alınaraq son dövrlərdə kimyəvi modifikasiya sahəsində bəzi elmi yeniliklərin tətbiq edilməsinə şərait yaradılmışdır. Bu səbəblə PVX-in kimyəvi modifikasiyasının yeni metodu işlənib hazırlanmış və müzakirə edilmişdir.

Proses üçün xam (heç bir kimyəvi dəyişikliyə məruz qalmamış) və tullantı (Sumqayıt Texnologiyalar Parkından əldə olunan pəncərə profilindən alınmış) PVX-dən istifadə edilmişdir. Hər iki nümunə üzrə oksidləşdirici xlorfosforlaşma reaksiyası aparılmış və proses zamanı PVX-in kimyəvi modifikasiyasına nail olunmuşdur. Bunu nümunələrin ultrabənövşəyi-görünən spektroskopiya (UV-Vis) üsulu ilə xarakterizasiyası təsdiq etmişdir. Alınan adsorbsiya əyrilərindən istifadə etməklə nümunələrin bir sıra optiki xüsusiyyətləri, həmçinin, Tauc düsturundan istifadə etməklə qadağan olunmuş zonanın enerjisi müəyyən edilmiş və lazımı müqayisələr aparılmışdır.

Г.М.Аллахвердиева, Р.М.Алосманов, И.А.Бюнядзе

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРФОСФОРИРОВАНИЯ

Ключевые слова: поливинилхлорид, химическая модификация, окислительное хлорфосфорирование, ультрафиолетовая-видимая спектроскопия, формула Тауца

Получение новых материалов такими методами, как химическая модификация, на основе существующих полимеров во много раз дешевле и проще, чем получение их полимеризацией низкомолекулярных соединений,

созданы условия для его применения. По этой причине был разработан и обсужден новый метод химической модификации ПВХ.

Для процесса использовался сырой (не подвергнутый каким-либо химическим изменениям) и отходы (полученные из оконных профилей, полученных в Сумгайытском технологическом парке) ПВХ. На обоих образцах была проведена реакция окислительного хлорфосфорирования, в ходе которой была достигнута химическая модификация ПВХ. Это было подтверждено характеристикой образцов методом ультрафиолето-видимой спектроскопии (УФ-Вид). По полученным кривым адсорбции был определен ряд оптических свойств образцов, а также энергия запрещенной зоны по формуле Таука и проведены необходимые сравнения.

G.M.Allahverdiyeva, R.M.Alosmanov, I.A.Bunyadzade

CHEMICAL MODIFICATION OF POLYVINYL CHLORIDE BY OXIDATIVE CHLOROPHOSPHORISATION REACTION

Keywords: *polyvinyl chloride, chemical modification, oxidative chlorophosphorization, ultraviolet-visible spectroscopy, band gap energy, Tauc relation*

The preparation of new materials using methods such as chemical modification based on existing polymers is cheaper and easier than polymerization of small molecule compounds. For this reason, a new method of chemical modification of PVC was developed and discussed.

Raw (without any chemical changes) and waste (obtained from window profiles from Sumgayit Technology Park) PVC were used for the process. Oxidative chlorophosphorization reaction was carried out on both samples and chemical modification of PVC was prepared during the process. This was confirmed by the characterization of the samples by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) method. Using the obtained adsorption curves, a number of optical properties of the samples were determined, as well as the band gap energy was calculated by using the Tauc formula, and necessary comparisons were made.

Giriş

Ətraf-mühitin plastik tullantılarla çirklənməsi onların təbiətdə uzun müddət mövcud olmasına görə kifayət qədər vacib bir ekoloji problemdir [6, 12]. Bu cür tullantıların təbiətə verdiyi zərərin böyüklüyü yalnız onların okeana çatması və səth sularında görünməsindən sonra aydın olmuşdur [2, 7]. Bütün bu problemlər sintetik polimerlərin illər əvvəl başlanan və hələ də davam edən həddindən artıq istehsalı ilə təbiətə daxil olmasının nəticəsidir. Bu cür bəzi materialların istifadəsi zərərli təsirlərinə görə məhdudlaşdırılıb, hansı ki, onlar canlıların böyüməsinə, inkişafına, həmçinin, insanlarda hormonal balansın pozulmasına və beləliklə fizioloji fəsadların yaranmasına səbəb olur [8]. Məhz buna görə də plastiklərin təkrar emalı

uzun illər ən vacib məsələlərdən biri olmuşdur; digər tərəfdən plastik tullantılar çox qiymətlidir və təkrar emal olunaraq istehsal əyrisinin əvvəlinə yanacaq və ya kimyəvi material olaraq qayıda bilər [4].

Polivinilxlorid də bu məqsədlə yenidən emal olunan polimerlərdən biridir [9]. Yüksək mexaniki və fiziki xüsusiyyətləri, aşağı emal xərci, proses zamanı işlənməyə meyilli olması multıtəbəqəli boruların, döşəmə örtüklərinin, qapı və pəncərə profillərinin alınması və s. kimi sahələrdə hər il xeyli miqdarda istifadə olunmasına şərait yaradır [1, 3]. Əminliklə deyə bilərik ki, PVX dünyada ən geniş istehsal olunan sintetik polimerlərin sırasında olmaqla yanaşı həm də tədqiqat sferasında istifadə olunan mühüm əmtəədir.

İlkin kəşfindən bu günə qədər PVX polimerləşməsi, istilik və ultrabənövşəyi stabilləşdiriciliyi, modifikasiyası və təkrar emalı baxımından makromolekulyar kimya və mühəndislik sahələrində ən vacib motivlərdən hesab edilir. Materialların genişmiqyaslı istehsalında, xüsusən də membranların, sensorların və biotibbi cihazların istehsalı kimi sahələrdə istifadəsi çox vaxt PVX-in kimyəvi modifikasiyasını və struktur dəyişikliyinə tələb edir [10]. Məhz buna görə də modifikasiya prosesi dövrümüzün ən geniş tədqiq olunan mövzularından biridir. Beləliklə, modifikasiya hesabına PVX-in tətbiq sahələrinə uyğun olaraq onun xassələrini dəyişdirmək, inkişaf etdirmək mümkün olur. Jia və əməkdaşları PVX-in kimyəvi modifikasiyası istiqamətində uğurlu işlər görmüş və xlor atomunun birbaşa əvəzlənməsi ilə elastik material almağa nail olmuşlar [5]. PVX-in modifikasiyası adətən dextrallaşma prosesi ilə baş verir.

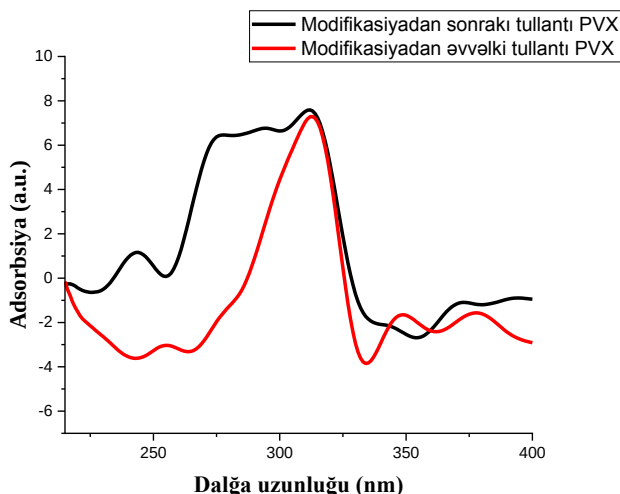
Azərbaycan da plastik materialların, xüsusən də polietilen, polipropilen və polivinilxloridin geniş miqyaslı istehsalı ilə məşğul olur. Belə sənaye müəssisələrindən biri olan Sumqayıt Texnologiyalar Parkında hər il tonlarla PVX qapı və pəncərə istehsal edilir. Məhsulun istehlak müddəti bitdikdən sonra alınan tullantı yeni material kimi istifadə olunmaq üçün kifayət qədər əlverişlidir. Beləliklə, tullantının üyüdülməsi ilə alınan toz halında PVX və xammal vəziyyətindəki PVX müqayisəli olaraq yeni tətbiq sahələrində istifadəsinin mümkünlüyü nəzərə alınaraq modifikasiya edilir.

Material və metodlar

Tədqiqat işində ölkəmizdə də istifadəsi olduqca geniş yayılmış sənaye polimeri olan PVX-dən istifadə etməklə görülməmiş işlər araşdırılmış və ümumiləşdirilərək kimyəvi modifikasiya prosesi üçün metodlar tədqiq edilmişdir. Tərəfimizdən görülməmiş bu işin əsas məqsədi haqqında danışılan tullantıların qarşısının alınması ilə onların təkrar emalını həyata keçirə biləcək yeni üsulların işlənilməsi və bunlar arasından ən optimal variantın seçilməsi, habelə, alınan materialların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsidir.

Təcrübə həm xam, həm də tullantıdan alınan PVX ilə aparılır. Əvvəlcə hər iki növ PVX reaksiyanın daha effektiv baş verməsi üçün 3 sutka

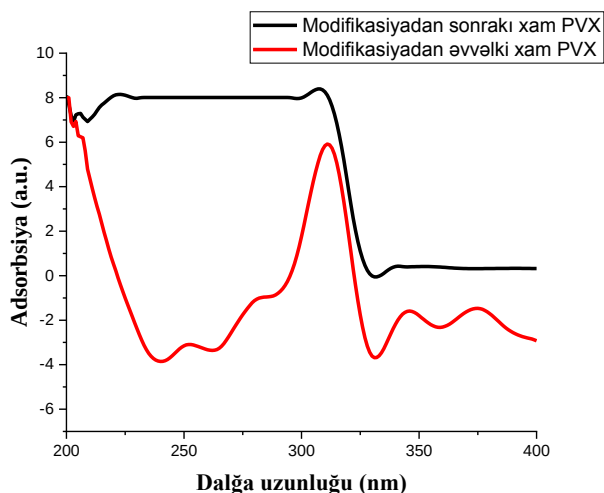
müddətində toluol mühitində şişməyə qoyulur. Şişmənin əsas məqsədi PVX-in struktur hissələri arasında reaksiyanın getməsi üçün mühitin yaradılmasıdır.



Şəkil 1. Xam PVX-in modifikasiyadan sonrakı və əvvəlki adsorbsiya spektrləri

Əvvəlcə, xam PVX toluolla birlikdə üçboğazlı kolbaya keçirilir və oksigenin verilməsi ilə reaksiya başlanır. Bir neçə dəqiqədən sonra mühitə 2 ml PCl_3 əlavə edilir. PCl_3 -in əlavə olunması ilə sistemdə temperatur otaq temperaturundan (23°C) 50°C -ə qalxır. Bu da modifikasiya prosesinin gətirdiyindən xəbər verir. Bir saatin sonunda mühitə yenidən 1 ml PCl_3 əlavə edilir və bununla da 25°C -ə düşmüş temperatur 40°C -ə qalxır. Eynilə PCl_3 -in üçüncü və dördüncü porsiyaları da əlavə edilir, nəhayət ki, sonuncu porsiyanın əlavə edilməsindən sonra temperatur yüksəlməsi müşahidə olunmur, bu da modifikasiya prosesinin bitdiyini bildirir. Daha sonra məhlul hidroliz olunur, proses 50°C -də su hamamında aparılır. Bərk haldakı PVX sistemdən çıxarılır və qurudulur. Eyni proses tullantıdan alınan PVX üçün də təkrarlandıqdan sonra hər iki nümunə UB-görünən spektrofotometrə analiz edilərək 190-1100 nm dalğa uzunluğu arasında adsorbsiya spektrləri çıxarılmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu zaman SPECORD 210 PLUS markalı UB-görünən spektrofotometrindən istifadə edilib.

Adsorbsiya spektrlərinin tədqidi materialın optiki xassələrinin öyrənilməsində istifadə olunan ən optimal və birbaşa üsullardan biridir. Fotonun udulması prosesində molekulun tərkibindəki elektronlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidləri hesabına bir enerji səviyyəsindən daha yuxarı enerji səviyyəsinə keçirlər. Beləliklə, keçirici və valent zonaları arasında baş verən elektron keçidləri UB-görünən spektrlərindəki maksimum piklərlə xarakterizə olunur.



Şəkil 2. Tullantı PVX-in modifikasiyadan əvvəlki və sonrakı adsorbsiya spektrləri

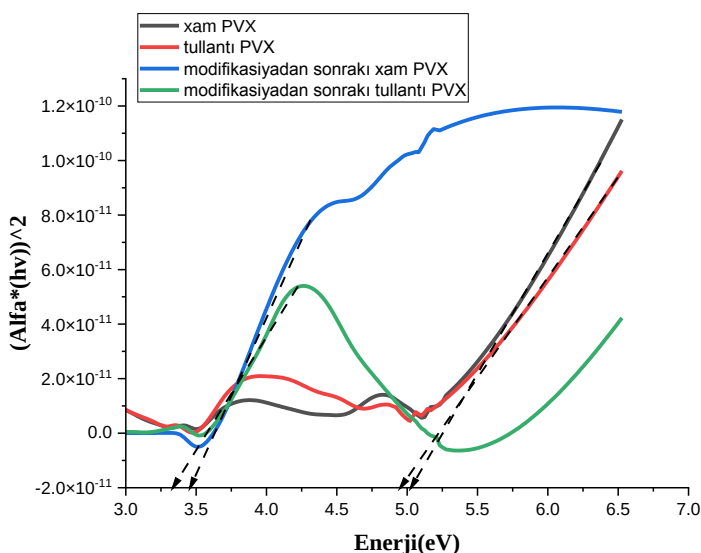
Adsorbsiya spektrlərinin tədqidi materialın optiki xassələrinin öyrənilməsində istifadə olunan ən optimal və birbaşa üsullardan biridir. Fotonun udulması prosesində molekulun tərkibindəki elektronlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidləri hesabına bir enerji səviyyəsindən daha yuxarı enerji səviyyəsinə keçirlər. Beləliklə, keçirici və valent zonaları arasında baş verən elektron keçidləri UB-görünən spektrlərindəki maksimum piklərlə xarakterizə olunur.

Alınmış spektrlər və Tauc düsturundan istifadə etməklə polimer qarışığının optiki xassələrinin öyrənilməsində mühüm rola malik olan optiki aktivləşmə enerjisi müəyyən edilmiş və alınan nəticələr müqayisə edilmişdir. Tauc düsturu adsorbsiya spektrləri əsasında qadağan olunmuş zonanın enerjisini təyin etməyə imkan verir, qadağan olunmuş zona keçirici zona ilə valent zonası arasında yerləşir və materialın elektrikkeçiriciliyini xarakterizə edir, onun enerjisinin qiyməti elektronun valent zonasından keçirici zonaya keçməsi üçün lazım olan enerjiyə bərabərdir [11].

$$\alpha h\nu = \beta [h\nu - E_{op}]^r$$

burada, α - absorbsiya sabiti; $h\nu$ -foton enerjisi; E_{op} -qadağan olunmuş zonanın enerjisi; h -Plank sabiti; ν -tezlik; β -rabitənin xassələrindən asılı olan sabitdir.

Struktur dəyişikliklərinin müəyyən edilməsində adətən optiki xassələrin ölçülməsi vacib rol oynayır, məhz buna görə optiki aktivləşmə enerjisinin təyini modifikasiya prosesini xarakterizə etmək üçün lazım olan mühüm göstəricilərdən biridir.



Şəkil 3. Modifikasiyadan əvvəlki və sonrakı xam və tullantı PVX-in Tauc qrafikləri

Nəticələr və onların müzakirəsi

Şəkil 1 və şəkil 2-də əks olunmuş UB-görünən adsorbsiya spektrləri xam və tullantıdan alınan PVX, habelə, onların kimyəvi modifikasiyadan sonrakı halları arasındakı fərqləri müşahidə etməyə imkan verir.

Xam PVX-in həm başlanğıc, həm də modifikasiyadan sonrakı halı üçün verilmiş adsorbsiya spektrinin hər ikisində $\pi-\pi^*$ keçdinə uyğun (310 nm dalğa uzunluğu) maksimum qeydə alınmışdır, hansı ki, modifikasiyadan sonra onun intensivliyi daha çoxdur. Bundan əlavə C-Cl rabitəsini xarakterizə edən (233 nm dalğa uzunluğu) maksimum isə modifikasiyadan sonra müşahidə edilmir. Eynilə tullantı PVX üçün də verilmiş spektrlərdən intensivliyi daha yüksək olan variant modifikasiyadan sonrakı halı xarakterizə edir.

Adsorbsiya spekrləri əsasında qurulan elektronun keçid enerjisi qrafikləri üzərində materialın optiki xassəsini xarakterizə edən anlayış; qadağan olunmuş zonanın enerjisinin (Bg enerjisi) qiyməti kimi maksimum udulmaya uyğun gələn pikin absis oxundan kəsdiyi hissə götürülür. Şəkil 3-də verilən bu qiymətlər xam, tullantı və onların modifikasiyadan sonrakı halı üçün uyğun olaraq 5.03, 4.95, 3.46 və 3.33-dür. Yəni, xam PVX üçün Bg 5.03-dən 3.46-a, tullantı PVX üçün isə bu qiymət 4.95-dən 3.33-ə dəyişib. Xam və tullantı PVX-in Bg enerji qiyməti arasındakı bu fərq tullantı PVX-in tərkibində olan və pəncərə profili istehsalı zamanı xammalın tərkibinə qatılan doldurucular (CaCO_3), ağ piqment (TiO_2), plastifikatorlar, modifikasiyaedici və s. hesabına yaranır. Həmçinin, qeyd etmək lazımdır ki, tərkibində olan əlavə

qatqılar səbəbi ilə tullantı PVX kimyəvi modifikasiyaya xam PVX-ə nisbətən daha çətinliklə reaksiya göstərir.

Nümunələr	PVX	toluol	PCl ₃
xam PVX	3.08 qr	30 ml	5 ml
tullatı PVX	3.11 qr	30 ml	4 ml

ƏDƏBİYYAT

1. Ari G., Aydin I. Size-Dependent HCl generation of PVC/SiO₂ micro- and nanocomposites. J. Macromol. Sci. Part B Phys. 2011; 50:922–930.
2. Corcoran P., Norris T., Ceccanese T. Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. Environ. Pollut. 2015; 204:17–25.
3. Contreras J., Martínez G., Millán L. Effect of hydrogenation and chlorination reactions on the β relaxation of poly(vinyl chloride). J. Macromol. Sci. Part B Phys. 2020; 59:672–685.
4. Grause G., Buekens A., Sakata Y. Feedstock recycling of waste polymeric material. J. Mater. Cycles Waste Manag. 2011; 13:265–282.
5. Jia P., Lihong H., Xiaohui Y., Meng Z., Qianqian S., Yonghong Z. Internally plasticized PVC materials via covalent attachment of aminated tung oil methyl ester. RSC Adv. 2017; 48:30101–30108.
6. Karlsson T., Arneborg L., Broström G. The unaccountability case of plastic pellet pollution. Mar. Pollut. Bull. 2018; 129:52–60.
7. Krueger M., Harms H., Schlosser D. Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2015; 99:8857–8874.
8. Lin Z., Wang L., Jia Y. A study on environmental bisphenol a pollution in plastics industry areas. Water Air Soil Pollut. 2017; 228:98.
9. Poerschmann J., Weiner B., Wosizdlo S. Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride). Chemosphere. 2015; 119:682–689.
10. Poerschmann J., Weiner B., Wosizdlo S. Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride). Chemosphere. 2015; 119:682–689.
11. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Phys Status Solidi A. 1966; 15: 627–632.
12. Wang M., He Y., Sen B. Research and management of plastic pollution in coastal environments of China. Environ. Pollut. 2019; 248:898–905.

Redaksiyaya daxil olub 05.01.2024