

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ШАХИДОВА ДИЛБАР НЕМАТОВНА**

**ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДАГИ ЯНГИ АНИОНИТЛАРНИНГ  
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2020**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on  
chemical sciences**

**Шахидова Дилбар Нематовна**

Полиакрилонитрил асосидаги янги анионитларнинг  
физик-кимёвий хоссалари..... 3

**Шахидова Дилбар Нематовна**

Физико-химические свойства новых анионитов  
на основе полиакрилонитрила..... 22

**Shakhidova Dilbar**

Physico-chemical properties of new anionites  
based on polyacrylonitrile..... 39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works..... 42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ШАХИДОВА ДИЛБАР НЕМАТОВНА**

**ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДАГИ ЯНГИ АНИОНИТЛАРНИНГ  
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2020**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.2.PhD/K36 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси ([www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz)) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Гафурова Дилфуза Анваровна**  
кимё фанлари доктори, доцент

**Расмий оппонентлар:**

**Рўзимурадов Олим Норбекович**  
кимё фанлари доктори, доцент

**Тробов Хамза Турсунович**  
кимё фанлари доктори, доцент

**Етакчи ташкилот:**

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2020 йил «*26*» *август* соат *12:00* даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2020 йил «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_куни тарқатилди.

(2020 йил «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Х.Т. Шарипов**  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш раиси к.ф.д., профессор

**З. А. Сманова**  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш котиби к.ф.д., профессор

**А. Ж. Холиқов**  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш қошидаги илмий семинар  
раиси ўринбосари, к.ф.д., профессор



## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда жаҳонда кенг миқёсдаги илмий ва амалий масалаларни ҳал қилишда ионалмашинувчи технологиялардан фойдаланиш, айниқса таркибида турли керакли хоссага эга бўлган гуруҳлар тутган ионитлар олишнинг физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ қилиш ҳамда ушбу ионитларнинг физик-кимёвий хоссаларини текшириш долзарб ҳисобланади.

Дунёда ионалмашинувчи ва комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг ионларга нисбатан селективлигини ошириш бўйича физик-кимёвий изланишлар, саноат ва экологик муаммоларни бартараф этишга ёрдам берувчи юқори сорбцион хусусиятли термик ҳамда кимёвий барқарор ионалмашинувчи материалларни олишнинг физик-кимёвий жиҳатлари бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Шунингдек, метал ионларини анализи, экология ва гидрометаллургиядаги технологик муаммоларни ечишда ишлатиладиган сорбентлар яратишнинг физик-кимёвий асосларини ўрганиш бўйича кўплаб ишлар амалга оширилган. Уларнинг ишлатилишини физик - кимёвий жараёнларини текшириш кимёвий товарлардан то сувни тозалаш технологиясигача бўлган турли хил соҳаларни қамраб оладиган кўплаб ишлаб чиқаришларнинг самарали бўлишида ҳал қилувчи омиллардан биридир.

Мамлакатимизда ион алмашувчи технологияларга талаб юқорилигини ҳисобга олган ҳолда, маҳаллий хомашё асосида сорбентлар олиш жараёнларининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш ва улар асосида сорбентлар яратишни мақбул шароитларини аниқлаш, уларни жорий этилиши, ҳукуматимиз томонидан янги турдаги кимё маҳсулотларини ишлаб чиқаришни ўзлаштиришни жадаллаштириш, шу асосда республиканинг кимё саноати корхоналарини янада барқарор ривожлантириш ва импорт ўрнини босувчи маҳсулотларни ишлаб чиқариш бўйича бир қатор амалий ишларни олиб боришни кенгайтирмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси<sup>1</sup>да «маҳаллий хомашёларни чуқур қайта ишлашни кўзда тутувчи саноатни янги сифат жиҳатдан юқорига кўтариш» ҳамда «ички ва ташқи бозорларда маҳаллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулотларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш» га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада кимё саноатида олинаётган полимерларни турли хил усуллар билан модификациялаб, комплекс хоссали материаллар олиш тармоқларини кенгайтириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги №ПФ-5953-сонли «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили»да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисида"ги Фармони ҳамда 2017 йил 7 февралдаги №ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришни Ҳаракатлар стратегияси» ҳақидаги Фармони ва 2019 йил 3

<sup>1</sup> 2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича ҳаракатлар стратегияси / Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли Фармони.

апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Нитрон толаси саноатда ишлаб чиқариладиган ва кенг тарқалган полимер бўлганлиги учун у асосида толасимон ион алмашинувчи материаллар олишининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш, олинган ион алмашинувчи сорбентларни физик кимёвий хоссаларини текшириш бўйича талайгина илмий тадқиқот ишлари олиб борилган. Нитрон толасини модификациялаш бўйича физик-кимёвий тадқиқотларни олиб боришда Зильберман Е.Н., Зверев М.П., Вольф Л.А., Солдатова В.С., Wang L.S., Carragher С.Е., Геллер Б.Э. ва бошқа олимларнинг алоҳида ўрни бор. Ўзбекистонлик олимлар Ахмедов К.С., Ризаев Н.У., Аскарров М.А., Жалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Мухамедиев М.Г., Рафиков А.С., Набиева И. ва бошқалар ионалмашинувчи толасимон полимерлар олиниши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш орқали ионалмашув толасимон материалларни синтез қилиш ва қўллаш бўйича илмий изланишларга салмоқли улуш қўшганлар.

Нитрон толасини полиэтиленполиамин билан модификациялаш ҳамда у асосида кучли асосли ва комплекс ҳосил қилувчи ионитни синтез қилиш ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш махсус хоссага эга янги турдаги импорт ўрнини босувчи толасимон материални яратишга олиб келади.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ПЗ-20170925290 «Маҳаллий хомашёлар асосида ионитлар олиш ва уларни саноат чиқиндиларидан рангли ва камёб металлларни сорбциялашда қўллаш» (2018-2020 йй.), ИОТ-2017-7-4 «Сорбентлар асосидаги термик барқарор тузлардан, газларни тозалашда қўлланадиган, метилдиэтанолламинни тозаловчи фильтр элемент» (2018-2019 йй.) амалий ва инновацион лойиҳалар доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** полиакрилонитрил асосида анионит, поликомплексонлар олиниши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

полиакрилонитрилни полиэтиленполиамин билан кимёвий модификациялашнинг кинетикасини тадқиқ қилиш;

полиакрилонитрилни полиэтиленполиамин билан модификациялаш

орқали олинган анионитни (ППА-1) дихлорэтан таъсирида кимёвий ўзгаришининг (ППД-2) кинетик параметрларини тадқиқ қилиш;

янги ППА-1 ва ППД-2 анионитларни кимёвий ва термик барқарорлигини текшириш;

поликомплексонлар олиш учун ППА-1 анионитини монохлорсирка кислотаси билан кимёвий ўзгартиришнинг кинетикасини таҳлил қилиш;

полиэтиленполиамин ва дихлорэтан билан полиакрилонитрилни модификациялаш орқали олинган анионитларга хром (VI) ионларини ва поликомплексонларга Cu(II) ионларини сорбция жараёни кинетика ва термодинамикасини тадқиқ қилиш;

синтез қилинган анионит ва поликомплексонларни саноат шароитида қўллаш учун лаборатория синовидан ўтказиш, металл ионларини аниқлаш ва ажратиш, саноат эритмалари ва чиқинди оқава сувларини ифлослантирувчи моддалардан тозалаш бўйича жорий қилишга тавсиялар ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** – сифатида полиакрилонитрил толаси, анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи материаллар, полиэтиленполиамин, дихлорэтан, монохлорсирка кислотаси, металл тузлари олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** – кимёвий ўзгаришлар, сорбция, десорбция, регенерация, жараёнлар кинетикаси ва термодинамикасидан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотлар жараёнида ИҚ-, УБ-спектроскопия, сканирловчи электрон микроскопия, дифференциал термик таҳлил, потенциометрия каби замонавий назарий ва экспериментал тадқиқот усуллари қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор полиэтиленполиамин ва дихлорэтан билан полиакрилонитрил толасини кетма-кет модификациялаб таркибида кучли асос гуруҳлари тутган анионитлар олишнинг кинетик параметрлари аниқланган ва мақбул шароитлари топилган;

илк бор полиэтиленполиамин билан модификацияланган полиакрилонитрил толасининг амин гуруҳларини монохлор сирка кислота билан ўзаро таъсирлашининг кинетик жиҳатлари аниқланган;

ПАН ни ПЭПА билан модификациялаш жараёнида айланиш даражаси ортиши билан полимерни устки молекуляр тузилиши ўзгариши, яъни кристалл ҳолатдан аморф ҳолатга ўтиши исботланган;

анионитларга хром (VI) ва поликомплексонларга мис (II) ионлари ютилишининг кинетик ҳамда термодинамик параметрлари аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

анион алмашувчи материаллар таркибида кучли асос гуруҳлари бўлганлиги учун, хром (VI) ионларини самарали ютиш қобилятига эга эканлиги аниқланган;

поликомплексонлар полиамфолит табиатга эга бўлгани учун эритмалардан рН нинг турли қийматларида мис (II) ионларини ютиши кўрсатилган;

олинган анионит «МАХАМ-ШИРСИҚ» АЖда конвертор газини тозалашда ишлатиладиган метилдиэтанолламинни термик барқарор тузлардан тозалашда қўлланилган;

анионитлар асосида яратилган иммобилланган ташувчилар «Muborak gaznu qayta ishlash zavodi» МЧЖ да аналитик кимё лабораторияларида атроф муҳит объектлари ва технологик материаллардан кобальт ва никел ионларини аниқлашда ишлатилган.

**Тадқиқот натижаларнинг ишончилиги** ИҚ-, УБ- спектроскопия, рентгенография, дифференциал термик анализ, потенциометрия каби замонавий усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги билан асосланган. Ион мувозанат, молекуляр адсорбция жараёнлари кинетикаси ва термодинамикаси ҳақидаги замонавий назарияларда ишлатиладиган тенгламаларни қўллаш орқали олинган натижаларни таҳлил қилиш билан хулосалар чиқарилган ҳамда математик статистика усуллари билан қайта ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти полиакрилонитрил толаси асосида кучли асос табиатига эга бўлган анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи полимер материаллар олишнинг физик-кимёвий жиҳатларини аниқлашдан иборат.

Ишнинг амалий аҳамияти шундан иборатки, олинган анион алмашувчи материаллар ва поликомплексонлар технологик сувлардан хром (VI) ва мис (II) ионларини ажратиб олишга эришилган, шунингдек саноат газларини тозалашда қўлланадиган метилдиэтанолламинни ифлослантитувчи моддалардан тозалашда ҳамда саноат материаллари шунингдек атроф муҳит объектларидан кобальт ва никель ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш усулини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотларнинг жорий қилиниши.** Полиакрилонитрил асосидаги янги ионитларнинг физик-кимёвий хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

толасимон сорбентлар ёрдамида ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усул «Muborak gaznu qayta ishlash zavodi» МЧЖда амалиётга жорий қилинган («Muborak gazni qayta ishlash zavodi» МЧЖнинг 2019 йил 2 апрелдаги 281СК-04/40-сон маълумотномаси). Натижада атроф муҳит объектлари ва технологик материалларида кобальт ва никель ионларини тезкор аниқлаш имконини берган;

синтез қилинган анионит «МАХАМ-ШИРСИҚ» АЖда газларни тозалашда қўлланадиган метилдиэтанолламинни ишлатиш вақтида таркибида ҳосил бўлган ифлослантитувчи термик барқарор тузларнинг миқдорини камайтириш учун жорий этилган («МАХАМ-ШИРСИҚ» АЖнинг 2019 йил 2 июлдаги 19-55/31-сон маълумотномаси). Натижада метилдиэтанолламин таркибидаги термик барқарор тузлар миқдорини керакли даражада камайтириш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 12 та, жумладан 6 та халқаро ва 6 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 25 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 7 та мақола республика, 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми **118** бетни ташкил этади.<sup>2</sup>

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Полиакрилонитрил асосида анионалмасштирувчи материаллар синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари**» номли биринчи бобда асосан полиакрилонитрил (ПАН)ни кимёвий модификациялаш орқали ионитлар олишнинг физик-кимёвий жиҳатлари ва хоссалари қиёсий кўриб чиқилган ва таҳлил қилинган.

Адабиёт маълумотларининг таҳлили шуни кўрсатадики, турли хил кимёвий реагентлар билан полиакрилонитрилни модификациялаш жараёнини ўрганиш саноатнинг турли соҳаларда кенг қўлланилувчи ион алмашиниш материалларини олиш имконини беради. Бироқ ушбу тадқиқотларни ўтказишда бундай материаллар олишнинг физик-кимёвий жиҳатларини ўрганишга етарлича эътибор қаратилмаган. Анион алмашинувчи толалар олишнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ва уларни турли соҳаларда қўллаш, янги анион алмашинувчи толаларнинг турларини излаш, ишлов бериш ва уларни олиш усулларини яратиш янада долзарб вазифалардан ҳисобланади. Атроф муҳитни муҳофаза қилиш ва гидрометаллургияда ион алмашувчи толасимон материалларнинг қўлланиши ҳақида хориж ва мамлакатимиз тадқиқотчиларининг изланиш натижалари ҳам шу бобда ўз аксини топган.

«**Полиакрилонитрил толасини полиэтиленполиамин ва дихлорэтан таъсирида кимёвий ўзгаришининг физик-кимёвий хусусиятлари**» номли иккинчи бобда ПАН- толасини полиэтиленполиамин (ПЭПА) ва дихлорэтан

---

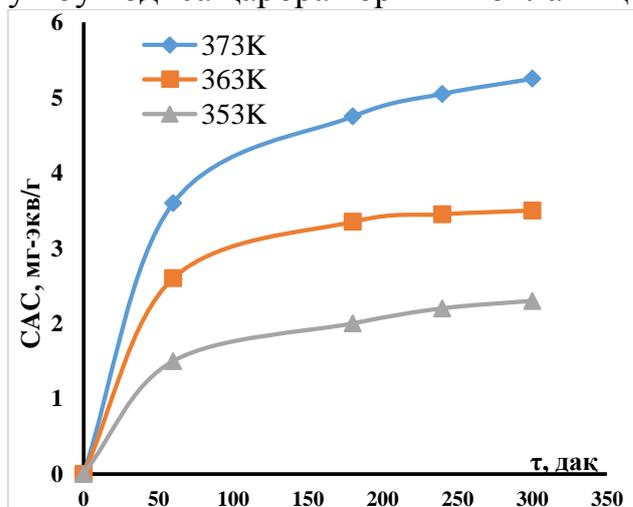
<sup>2</sup> Муаллиф, диссертация ишини бажарилишида берган илмий маслаҳатлари учун кимё фанлари доктори, проф. М.Г.Мухамедиевга ўзининг самимий миннатдорчилигини билдиради.

(ДХЭ) билан кимёвий модификациялашнинг физик-кимёвий қонуниятлари таҳлил қилинган.

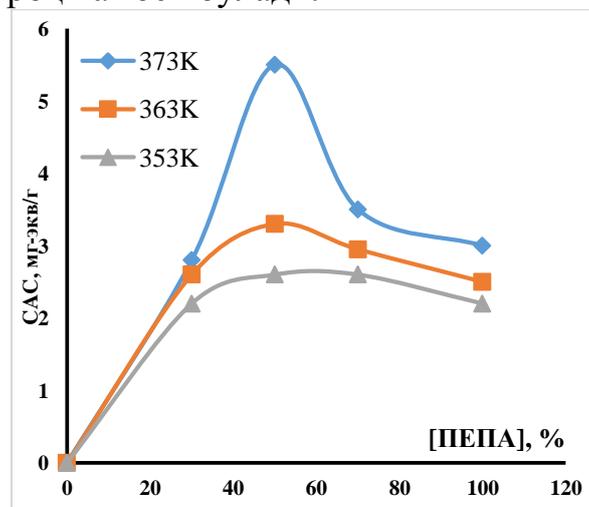
ПЭПА билан таъсирланиш реакциясида гидроксилламин (ГА) билан қисман ишлов берилган, яъни фаоллаштирилган ПАН толаси ишлатилди. Бунда ГА билан модификацияланган толанинг НСІ бўйича ион алмашув сифими 1 мг-экв/г га тенг бўлган. Реакциялар 353-373К ҳароратларда 1- 5соат давомида олиб борилган, ушбу шароитда ПЭПА билан модификацияланган полимер НСІ бўйича максимал 5,4 мг-экв/г статик алмашув сифимига (САС) эга бўлган.

1-2- расмларда модификацияланган ПАН толасини САСига реакция бориш вақтининг давомийлиги, ҳарорат ва ПЭПА концентрацияси таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган.

Расмлардан кўришиб турибдики, реакция давомийлиги ва ҳарорат ортиши билан модификацияланган толанинг САСи ошади, яъни ПАН толаси таркибида нитрил гуруҳларни анион алмаштирувчи функционал гуруҳларга айланиши ортиб боради. Адабиётлардан маълумки бундай айланиш фақатгина аминлар (ўрганилаётган ҳолатда ПЭПА) аминогуруҳларини нитрил гуруҳларга бирикиши ҳисобига кузатилиши мумкин. 2-расмда синтез қилинган сорбентнинг САСига ПЭПА концентрациясини таъсири келтирилган. Ундан кўришиб турибдики, ПЭПAnинг концентрацияси 50% бўлганда юқори алмашиниш даражасига, яъни САСига эришилган, кейинчалик концентрацияни яна оширилганда сорбентнинг САСини камайиши кузатилди. ПЭПА полимер бўлганлиги учун концентрацияси ортиши билан реакция муҳитнинг қовушқоқлиги кескин ортади, натижада кузатилаётган ходиса, полимер занжирлари орасига полиаминни диффузияланиши ва реакция боришини қийинлашиши билан тушунтирилади. Жараён диффузияси ҳароратга боғлиқ бўлганлиги учун ушбу ходиса ҳарорат ортиши билан яққолроқ намоён бўлади.



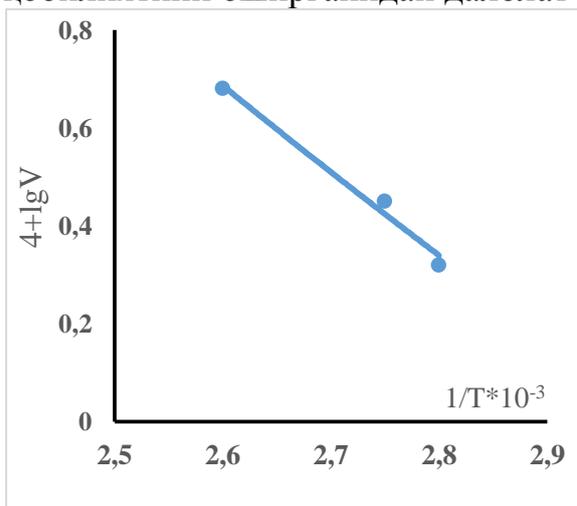
1-расм. ППА-1 сорбенти САСини реакция давомийлигига боғлиқлиги. [ПЭПА]=50%



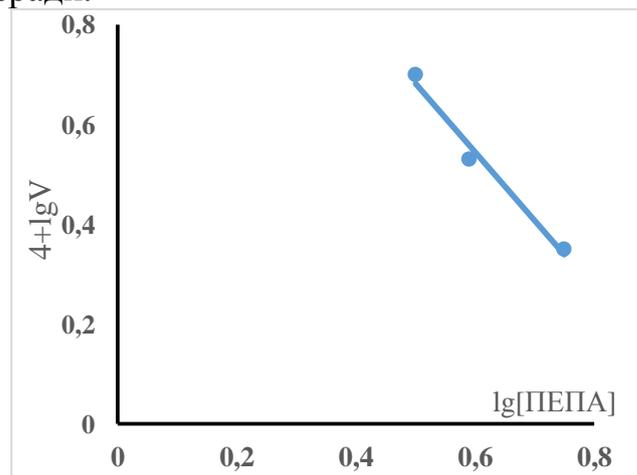
2-расм. ППА-1 толаси САСини полиамин концентрациясига боғлиқлиги τ=3 соат.

ПАНни полиэтиленполиамин билан модификациялаш жараёнида олинган кинетик маълумотлардан фойдаланиб ушбу реакция учун

фаолланиш энергияси ҳисобланди ва у 48,3кЖ/молни ташкил этди (3-расм). Топилган фаолланиш энергиясини кичиклиги, реакциянинг бошланғич босқичида гидроксилмин полимернинг нитрил гуруҳларини реакция қобилятини оширганидан далолат беради.



3- расм.  $\lg V$  ни  $1/T$  га боғлиқлиги.  
[ПЭПА]=50%,  $\tau=3$  соат



4-расм. Модификациялаш реакция тезлигини  $\lg[\text{ПЭПА}]$ га боғлиқлиги.  
( $T=373\text{K}$ , [ПЭПА]=50%, ванна модули 1:40).

Нитрил гуруҳларини реакцияга кириш тезлиги, уларни, яъни нитрил гуруҳларини айланиш даражаси ҳосил бўлган анионитнинг САС орқали аниқланди. Бунинг учун нитрил гуруҳлар тўлиқ реакцияга киришган ҳолат учун САС ни назарий қиймати 100% айланиш даражасига тенг деб олинди. Натижада амалда аниқланган САС орқали полимернинг нитрил гуруҳларини айланиш даражалари ҳисоблаб топилди.

ПАН толасини ПЭПА билан модификацияланиш реакцияси гетероген жараён бўлиб, бундай жараёнларда реакция тезлиги фақат суюқ ёки газсимон фазадаги модда концентрациясига боғлиқ бўлади. Шунинг учун ПАНни ПЭПА билан кимёвий модификациялаш кинетикасидан олинган натижалар асосида ПЭПА концентрацияси бўйича реакция тартиби ҳисобланди (4-расм).

Шундай қилиб, ПАНни ПЭПА билан ўзаро таъсирлашиш реакция тезлик тенгламаси куйидаги кўринишга эга бўлади.

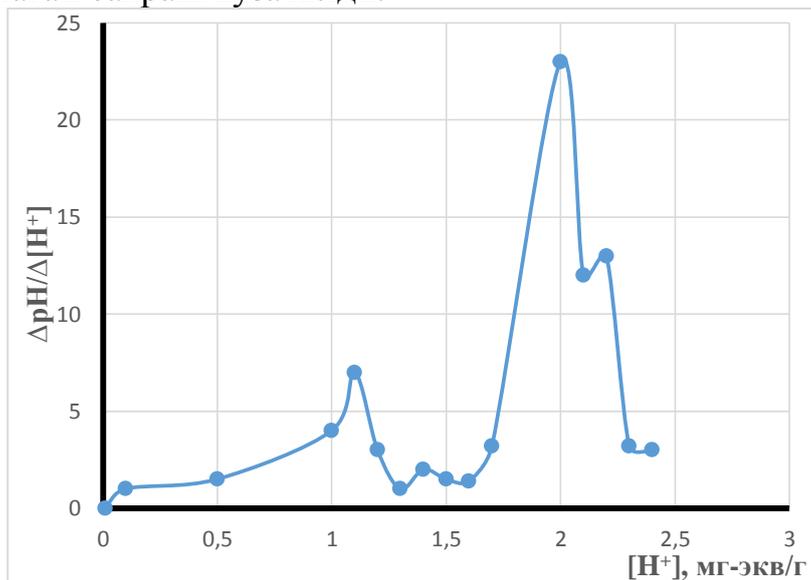
$$V = K [\text{ПЭПА}]^{0,9}$$

Шуни таъкидлаш жоизки, жараённинг гетероген тавсифи реакция тартибига таъсир этиб, полиэтиленполиамин бўйича тартиб бирга яқин қийматга эга бўлади ва у толани циан гуруҳи концентрациясига боғлиқ эмас.

Синтез қилинган сорбентларнинг ионоген гуруҳларини тавсифлаш мақсадида потенциометрик титрлаш ўтказилди. Титрлаш алоҳида тортимлار усулида статик шароитда амалга оширилди ва бунда  $[\text{H}^+]$  ионларининг концентрацияси сорбент тортимлари устига ҳар хил миқдордаги 0,1н HClни 0,1н NaClдаги эритмасини қўшиш йўли билан ўзгартирилди/

5-расмда ПЭПА билан модификацияланган ПАН толасини потенциометрик титрлашнинг дифференциал эгрлари келтирилган. Тақдим этилган маълумотлардан кўришиб турибдики, титрлаш эгриси  $[\text{H}^+]=2,2$  мг-

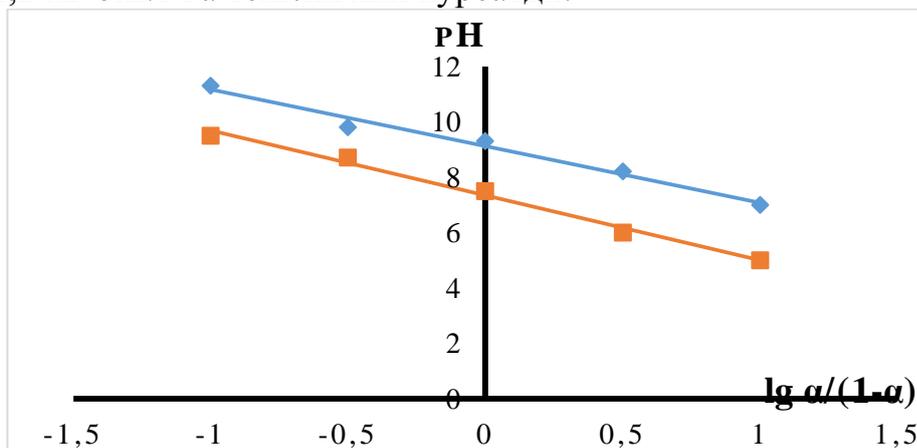
экв/г да кескин сакраш намоён қилган. Шунингдек  $[H^+]=1,1$  мг-экв/г да ҳам унча катта бўлмаган сакраш кузатилди.



5- расм. ППА-1 анионитини потенциометрик титрлаш дифференциал эгрлари.

Сорбентнинг  $SAC=5,0$  мг-экв/г.

Бу натижалар сорбент таркибида иккита (2,2мг-экв/г ва 1,1мг-экв/г) асос хоссасини намоён этувчи функционал гуруҳлар борлигидан далолат беради. Ош тузи бўйича  $SAC$ ни аниқлаш кучли асосли гуруҳлар бўйича унинг қиймати 2,2 мг-экв/г га тенглигини кўрсатди.



6 - расм. pH ни  $\lg \alpha/(1-\alpha)$  га боғлиқлиги

Сорбент таркибидаги гуруҳларнинг асослилик кучини баҳолаш мақсадида потенциометрик титрлаш эгрлари Гендерсон-Гассельбах тенгламаси асосида таҳлил қилинди. Бунда қуйидаги тенгламадан фойдаланилди:  $pK_{\alpha} = pH - m \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$

Хақиқатдан ҳам Гендерсон-Гассельбах тенгламаси координаталарида титрлаш маълумотлари таҳлил қилинганда  $pK_{\alpha}$  9,3 ва 7,4 га тегишли бўлган иккита функционал гуруҳ борлиги кўриниб турибди (6-расм). У. Мусаев ва Б. Хақимжонов томонидан илгари ўрганилган нитрон толасини гексаметилендиамин билан модификацияланган анионитларда  $pK_{\alpha}$  нинг ушбу қийматлари амин ва амидин гуруҳларга таълуқли эканлигини ва текшириляётган ҳолатда ҳам шундай бўлиш эҳтимолини кўрсатади.





таъсирлашув иккиламчи аминогуруҳларни учламчи аминогуруҳларга айланишидан ва сорбент таркибида карбоксил гуруҳлар пайдо бўлишидан далолат берган.

1- жадвал.

**ППМ-1 поликомплексонинг HCl ва NaOH бўйича статик алмашув сифими**  
( $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $[MXCK]=15\%$ )

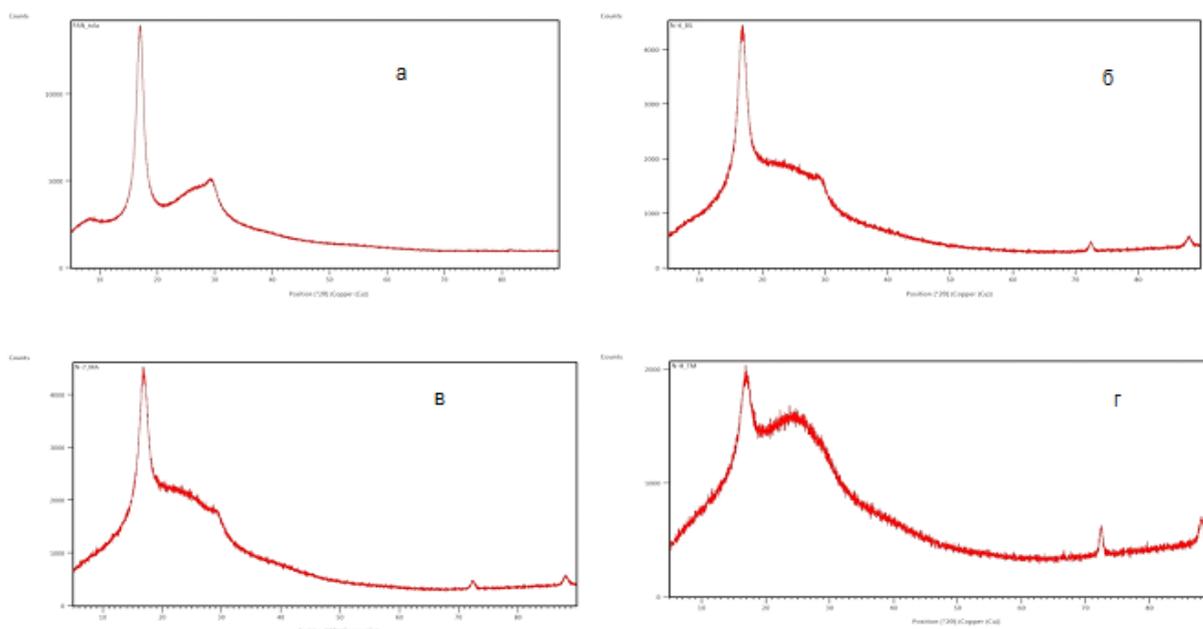
Сорбент	$\tau$ , мин	САС, мг-экв/г (0,1н HCl бўйича)	САС, мг-экв/г (0,1н NaOH бўйича)
ППМ-1	60	3,0	4,6
	120	2,9	5,0
	180	2,8	5,5

ППА-1 ва олинган поликомплексон (ППМ-1)ни ИҚ- спектрлари солиштирилганда маҳсулотда янги  $1711\text{cm}^{-1}$  соҳада  $>\text{C}=\text{O}$  гуруҳларининг валент тебранишларига мос келувчи ютилиш чизиғи пайдо бўлиши кузатилган. Аминогуруҳларга мос келувчи чизиқлар интенсивлиги камайган ва улар ички молекуляр водород боғлар ҳосил бўлиши ҳисобига кенгайган.

Шундай қилиб, илк бор ППА-1 анионитни МХСК билан модификациялаш орқали катион ва анионларга нисбатан юқори сорбцион қобилятга эга бўлган янги полимер комплексонлар олинган.

Диссертациянинг «Полиакрилонитрил асосида олинган анионит ва поликомплексонларнинг физик-кимёвий хоссалари» номли тўртинчи бобида сорбентларнинг турли хил кимёвий реагентларга, шу жумладан кучли оксидловчиларга бардошлилигини тавсифлаш учун умумий қабул қилинган тадқиқ усулларидан фойдаланилган.

Тажрибалар шуни кўрсатадики синтез қилинган сорбентлар кучли оксидловчилар таъсирига чидамли бўлиб, кимёвий реагентлар таъсирида намуналарнинг САС қийматининг максимал камайиши ўртача 30% бўлган.



**7-расм. Дастлабки (а) ПАН толасини ва айланиш даражаси 20 (б), 40 (в), 60 (г)% бўлган ППА-1 сорбентининг рентгенограммалари.**

Модификациялашдан сўнг ПАН толалаари таркибидаги ўзгаришларни аниқлаш мақсадида турли САСга эга бўлган ППА-1 сорбентини

рентгентфазовий таҳлили ўрганилди. Бошланғич ПАН толаси ва ПЭПА билан модификацияланган ПАНнинг рентгент нурланиш дифракцион тузилишини таққослаш шуни кўрсатдики, кимёвий модификациядан сўнг олинган намуналарда полимернинг кристалл соҳаларига мос келадиган чўққининг пасайиши ва полимернинг аморф тузилиш ҳолатига аста секинлик билан ўтиши кузатилмоқда.

Расмлардан кўришиб турибдики ПАН толасини ПЭПА билан модификациялаш жараёнида айланиш даражаси, яъни статик алмашув сифими ортиши билан полимер кристалл ҳолатдан аморф ҳолатга ўтиб боради. Бунда полимернинг айланиш даражасининг 65% дан ортиши билан толасимон ҳолатдан сорбент гелсимон ҳолатга ўтиши билан ҳам кузатишимиз мумкин. Натижада полимер усткимолекуляр тузилишида ҳам ўзгаришлар содир бўлади.

Олинган полимерларнинг термик барқарорлигини тавсифлаш учун термогравиметрик анализдан фойдаланилган. Полимерларнинг ҳароратбардошлилиги термик ва термооксидланиш деструкцияси бошланадиган, қўйи молекуляр бирикмалар ажралиб чиқадиган ҳарорат чегараларида аниқланади. Полимерларнинг ҳароратбардошлилигини ўрганишда ҳарорат таъсирида масса йўқотишига асосланган термогравиметрик (ТГ) анализдан кенг фойдаланилади.

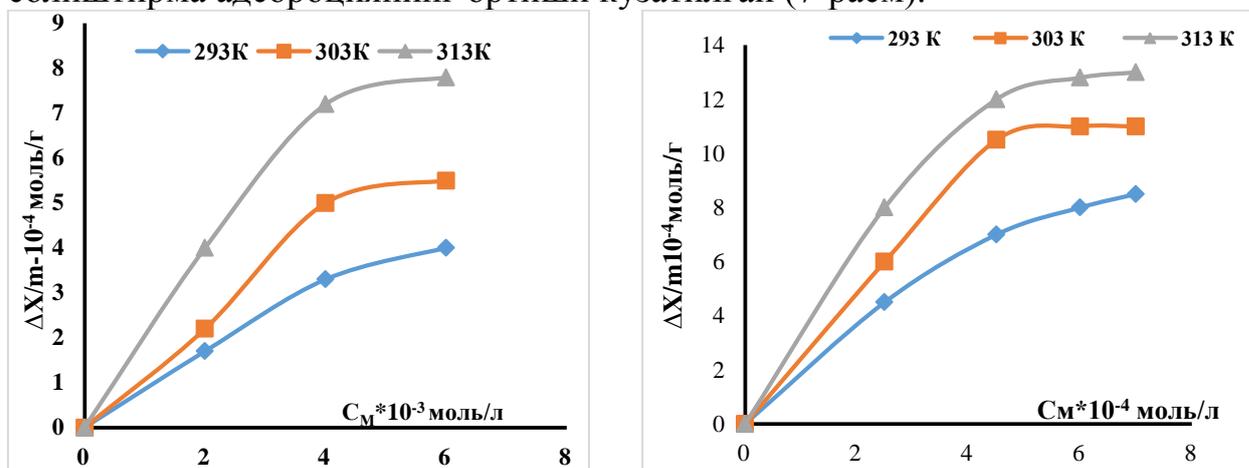
Берилган ҳароратда циклланиш асосан метакрилат ва итакон звенолари билан қўшни бўлган нитрил гуруҳларда кетади. ППА-1 сорбентида масса йўқотиш максимуми 598К да кузатилди, буни худди тоза ПАН толасидагидек, реакцияга киришмаган нитрил гуруҳининг блоккли кетма-кетликда ичкимолекуляр циклланиш ҳисобига масса йўқотилиши билан тушунтириш мумкин. Полимердаги кейинги парчаланишлар эса полимер занжирининг аста-секинлик билан деструкцияга учраши ҳисобига содир бўлади. Модификацияланган ППА-1 учун ДТГ эгриси йўналиши сезиларли ўзгаради. Модификацияланган ППА-1 сорбент учун ДТГ таҳлили ионит тузилиши ҳақида қўшимча маълумот беришга хизмат қилади. Биринчи масса йўқотиш тезлиги ортиши 343 дан 373К атрофида кузатилди ва бунда полимер массасини 4% га йўқотган. Бу сорбент таркибидаги сув молекулалари чиқишини кўрсатади. Худди шунга яқин ҳолат ППД-2 ионити ТГ анализда ҳам кузатилади. ППД-2 анионити СГ кўринишда ёнаки аминогуруҳлар ҳарорат 575К бўлганда ажралиб чиқа бошлайди. Шундай қилиб, ПЭПА билан модификацияланган тола учун масса йўқотиш тезлигининг ортишини иккиламчи, учламчи аминогуруҳларнинг деструкцияси билан тушунтириш мумкин. Айнан ПАН учун амалда ДТГ эгрисининг кейинги йўналиши бир текис бўлиб, шунингдек юқори ҳароратларда масса йўқотишни кўтарилиб тушиши кузатилади.

Ион алмашувчи материалларнинг солиштирма сирти ва ғоваклар ўлчамлари сув буғларини ютилиши орқали аниқланган. Дастлабки полиакрилонитрил толасининг солиштирма сирти  $24,09\text{м}^2/\text{г}$  ни ташкил этган бўлса, аминлар таъсирида кимёвий модификациялаш солиштирма сиртни

ўртача 2 баробарга оширган. Дастлабки толага нисбатан модификацияланган сорбентларнинг ғоваклар радиуси ва ҳажми ҳам ортган.

Модификациялаш жараёнидан сўнг олинган сорбентларнинг сорбцион катталиклари дастлабки толаларнинг сорбцион катталикларига нисбатан бирмунча катталиги юқоридаги фикрларни тасдиқлайди.

Диссертациянинг «Олинган анионит ва поликомплексонларни сорбцион хоссалари» номли бешинчи бобида статик шароитда  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионларини сувли эритмаларидан ППА-1 ва ППД-2 сорбентларига ютилиши физик-кимёси ўрганилган. Иккала сорбентда ҳам ҳарорат ортиши билан солиштирма адсорбциянинг ортиши кузатилган (7-расм).



7- расм. ППА-1 ва ППД- 2 анионитларига бихромат ионларининг сорбция изотермаси

Расмдан кўришиб турибдики, ҳарорат ва бошланғич эритмада  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионлари концентрациясининг ортиши сорбентлар томонидан ионларни ютилишини ортишига олиб келади. Бу эса сорбция жараёни кимёвий боғланиш ҳисобига содир бўлишидан дарак беради, яъни хемосорбцияланиш кузатилади. Шунини алоҳида таъкидлаш жоизки, ППД-2 сорбентида кучли асос гуруҳларнинг САС ППА-1 сорбентига нисбатан кўпроқ бўлгани учун унга хром ионлари кўпроқ ютилади.

Бихромат ионларини ППА-1 ва ППД-2 сорбентларига ютилиши натижалари асосида жараённинг термодинамик параметрлари ҳисобланган (2-жадвал).

2-жадвал

ППА-1 ва ППД-2 сорбентларига  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионларини ютилиши жараёнида термодинамик функцияларининг ўзгариши

T, K	$\Gamma_\infty$ моль/г	K, л/моль	$-\Delta G$ , Ж/моль	$\Delta H$ , Ж/моль	$\Delta S$ , Ж/моль·K
<b>ППА-1 сорбенти учун</b>					
293	2,0	195	12852,4	31500	151,02
303	2,7	296	14342,8		
313	4,0	416	15702,0		
<b>ППД-2 сорбенти учун</b>					
293	2,9	800	16293,0	9250	87,1
303	3,3	900	17145,7		
313	5,0	1000	17985,6		

2-жадвалдан кўриниб турганидек, ППА-1 ва ППД-2 сорбентига  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионларини ютилиш жараёни эркин энергия камайиши, энтальпия ва энтропиянинг ортиши билан боради. Система энтальпиясининг ортиши хром ионлари билан сорбент орасида боғланиш бўлганлигидан гувоҳлик беради. ППД-2 сорбентига кучли асосли гуруҳлар кўплиги хром ионларини кўпроқ ютилишига имконият яратади.

Полиакрилонитрил толасини полиэтиленполиамин ва кейин монохлор сирка кислотаси билан модификациялаб олинган ППМ-1 сорбентига мис (II) ионлари сорбцияси статик шароитда муҳит  $\text{pH}=12$  да амалга оширилди. ППМ-1 сорбентига  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионлари сорбциясини вақтга, ҳароратга ва дастлабки эритмадаги  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионларининг концентрацияга боғлиқлиги ўрганилди. Тажрибалар натижасида ҳарорат, ютилаётган ионнинг концентрацияси ва вақт ортиши билан сорбция жараёни ортиши кўрсатилди.

ППМ-1 поликомплексонида  $\text{Cu}(\text{II})$  ионлари адсорбцияланиш жараёни натижалари асосида термодинамик функцияларнинг ўзгариши ҳисобланди.

Жадвалдан кўриниб турибдики, адсорбциянинг мувозанат константа қиймати бирдан катта, бу ППМ-1 сорбенти  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионларини селектив ютиб олишидан далолат беради. Мис (II) ионларининг натрий ионларига алмашилиш жараёни ўз-ўзича эркин энергия камайиши, энтальпия ва энтропиянинг ортиши билан боради.

3-жадвал

ППМ-1 толасига  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионлари сорбциясида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

Т, К	$\Gamma_{\infty}$ моль/г	К	$-\Delta G,$ Ж/моль	$\Delta H,$ Ж/моль	$\Delta S,$ Ж/моль $\cdot$ К
303	2,4	3,1	2847,0	7500,0	33,97
313	3,0	3,3	3105,0		
323	4,0	3,6	3438,0		

Адабиётларда гальваник цехларнинг оқава сувларидан хром ионларидан тозалашда СМА-1 толасимон сорбенти таклиф қилинган бўлиб, ушбу сорбент нитронни гексаметилендиамин билан кимёвий модификацияси натижасида олинган. Бу сорбент жуда паст концентрацияларда ва  $\text{pH}$  нинг кенг интервалларида ҳам хром ионларини бутунлай ютиб олиши кўрсатилган. Унинг хром ионлари бўйича ДАС 88 мг/г ни ташкил қилган. Лекин шуни таъкидлаб ўтиш жоизки нитрон толасини модификацияловчи диамин қимматлиги туфайли уни саноат миқёсида ишлаб чиқариш бир қатор қийинчиликлар туғдиради. Шу мақсадда нисбатан арзон ҳисобланган ПЭПА билан модификация қилинган ППД-2 сорбентини  $\text{Cr}(\text{VI})$  ионларидан тозалашга тавсия қилиш мақсадида сунъий эритмалардан динамик сорбциясининг техник режими ишлаб чиқилди. Бунинг учун ППД-2 сорбенти  $0,2 \text{ г/см}^3$  зичликда колонкага жойланди,  $0,1\text{N}$  ли  $\text{HCl}$  эритмаси билан фаоллаштирилди. ва концентрацияси  $0,1\text{г/л}$  бўлган  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  эритмаси ўтказилди.

Сорбентни регенерацияси  $5\%$  ли  $\text{NaOH}$  эритмасида амалга оширилди. Сорбент юқори кимёвий барқарорликка эга эканлиги ва уни кўп марта ишлатиш мумкинлиги аниқланди. Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб

турганидек, сорбентнинг ДАС қиймати ўн марта сорбция-десорбция жараёнида атиги 28 % ўзгарди ва хром иони бўйича ДАС ўзгариши 70-50мг/г оралиғида бўлди.

4-жадвал

**ППД-2 сорбентининг  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионлари ва хром атоми бўйича ДАСига регенерация циклининг таъсири**

ДАС, мг/г	Регенера-циягача	NaOH нинг 5% сувли эритмаси билан регенерациядан кейин									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ бўйича	200	195	190	185	178	173	168	162	155	152	145
Cr бўйича	70	68	65	61	61	59	55	53	51	51	50

Шундай қилиб, сунъий эритмалардан динамик шароитда сорбентнинг ДАС ини ўрганиш шуни кўрсатдики, сорбция жараёни диффузион кечикишларсиз кечади ва сорбент сифими Cr (VI) иони учун 70 мг/г га етади. Ишлаб чиқилган сорбентларни галваник цехларнинг хромлаш бўлими оқова сувларини Cr (VI) ионларидан тозалаш учун тавсия этиш мумкин.

ППА-1 сорбентини монохлор сирка кислотаси билан модификациялаб олинган ППМ-1 сорбентига мис (II) ионлари сорбцияси статик шароитда муҳит рН=12 да амалга оширилди, сорбцияланувчи ион сифатида  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  мис аммиакати иони танланди, чунки бу катионнинг сувли эритмаси ёрқин, тўқ кўк рангли бўлиб, 590 нм тўлқин узунлигида ютилишни таъминлайди.

Шунингдек ППМ-1 ионалмашувчи материалга мис (II) ионларининг сорбцияси динамик шароитларда ўрганилди. Сорбцион материаллардан амалда фойдаланиш учун сорбентнинг регенерация цикли жуда муҳимдир. Сорбент регенерацияси 0,5Н ли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эритмаси билан амалга оширилди. Сорбент юқори кимёвий барқарорликка эга эканлигини ва уни кўп марта ишлатиш мумкинлиги аниқланди. Қуйидаги жадвалда 10 марта сорбция - десорбция жараёнида ДАС қиймати 9 % га ўзгарган.

5-жадвал

**ППМ-1 сорбентининг  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионлари бўйича ДАСига регенерация циклининг таъсири**

ДАС, мг/г	ДАС регенера-циягача	$\text{H}_2\text{SO}_4$ нинг 0,5 Н сувли эритмаси билан регенерациядан кейин									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бўйича	330	328	320	316	310	310	310	309	306	300	300

Полиакрилонитрилни модификациялаб олинган ППМ-1 сорбентини мис ионларидан оқова сувларни тозалашда ва технологик эритмаларни концентрлаш жараёнларида қўллаш мумкин.

6-жадвалда сорбент ДАС қийматига  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  эритма концентрацияси ва эритмани ППМ-1 сорбентли колонкадан ўтиш тезлигига боғлиқлигини ўрганиш натижалари келтирилган.

Шундай қилиб, ППМ-1 сорбентининг сорбцион қобилияти эритмани ўтиш тезлиги 3-4 марта оширилса ҳам амалда юқори бўлиб қолаверади ва сув тозалаш шароитларида мос келиши мумкин.

ППМ-1 сорбенти ДАСига бошланғич эритма концентрацияси ва колонкадан ўтиш тезлигининг таъсири (САС HCl бўйича 4,5 мг-экв/г)

Мис (II) концен-трацияси, г/л	Эритманинг ўтиш тезлиги, мл/дақ.	ДАС $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ бўйича мг/г	Эритма рН
1,0	6	220	12
0,5	6	250	12
0,1	6	330	12
0,5	2	320	12
0,5	4	310	12
0,5	6	250	12
1,0	5	160	4,2
0,5	5	167,5	4,2
0,1	5	175	4,2

Бешинчи боб «Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларини олиб бориш ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш услублари»да қўлланилган реактивларнинг тавсифи, полимерларда кимёвий ўзгаришлар олиб бориш усуллари ва тадқиқотлар услублари келтирилган.

### ХУЛОСАЛАР

1. Полиакрилонитрилни полиэтиленполиамин билан модификациялаб анионитлар олиш ва анионитдан монохлорсирка кислотаси таъсирида поликомплексон олиш кинетикасини тадқиқ қилиш натижасида топилган фаолланиш энергияси қиймати, реакция тезлигининг фақат модификацияловчи агент концентрациясига боғлиқ эканлиги, ўрганиланиётган жараёнларни гетероген реакцияларга хос қонуниятларга бўйсинишини кўрсатди.

2. Анионит, поликомплексонлар олиниши ва хоссаларини физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш янги ионалмашувчи толасимон материаллар олишнинг мақбул шароитларини аниқлаш имконини берди.

3. ИҚ- спектроскопик усул, термик анализ ва аналитик усуллар орқали полиакрилонитрил асосида олинган анионитларнинг кимёвий тузилиши, термик ва кимёвий барқарор эканликлари ҳамда анионитни асосли хоссалари таркибида амин ва амидин гуруҳлар, поликомплексонда эса асосли ва карбоксил гуруҳлар борлиги билан изоҳланади.

4. Полиакрилонитрил асосида синтез қилинган анионит ва поликомплексонга хром (VI) ва мис (II) ионларини сорбциялаш жараёни кинетикаси ва термодинамикаси тадқиқ қилинди. Аниқланган кинетик ва термодинамик параметрлар анионитни хромат ионлари ва мис (II) ионларига нисбатан мойиллиги юқори эканлигини ва анионитни кучли оксидловчилар таъсирига чидамлилиги унинг таркибида кучли асосли гуруҳлар борлиги билан изоҳланади.

5. Хром (VI) ва мис (II) ионларини синтез қилинган анионит ҳамда поликомплексонга динамик шароитда сорбциялаш ва ютилган ионларни десорбциялаш жараёнлари текширилди. Олинган натижалар анионит ва

поликомплексонлар сорбцион хоссалари қайта ишлатиш даврида амалда ўзгармаганлигини кўрсатди ва уларни кўп мартаба қўллашга тавсия қилиш имконини берди.

6. Анионитларга органик реагентларни иммобиллаш орқали ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усул «Muborak gaznu qayta ishlash zavodi» МЧЖ да атроф муҳит объектлари ва технологик материаллардан кобальт ва никел ионларини тезкор аниқлаш мақсадида жорий этилди бу эса метал ионларини аниқлаш самарадорлигини оширишга олиб келди.

7. Анионитлар асосида «Махам-Chirchiq» АЖда газни тозалашда қўлланиладиган метилдиэтаноламинни ишлатиш вақтида ҳосил бўлган ифлослантирувчи моддалардан тозалашга имкон берувчи ускуна яратилди ва жорий қилинди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/30.12.2019. К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ШАХИДОВА ДИЛБАР НЕМАТОВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АНИОНИТОВ НА  
ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

02.00.04– Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2020**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирован в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.2.PhD/К36.**

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета [ik-kimyo.nuu.uz](http://ik-kimyo.nuu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу [www.ziyo.net](http://www.ziyo.net).

<b>Научный руководитель:</b>	<b>Гафурова Дилуза Анваровна</b> доктор химических наук, доцент
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Рузимурадов Олим Норбекович</b> доктор химических наук, доцент
	<b>Тробов Хамза Турсунович</b> доктор химических наук, доцент
<b>Ведущая организация:</b>	Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019. K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №\_\_\_). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.)

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

(протокол рассылки №\_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г).

**Х.Т. Шарипов**  
Председатель Научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**З. А.Сманова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**А.Ж.Холиков**  
Заместитель председателя научного семинара  
при Научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии PhD)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире в области использования ионообменных технологий решается широкий круг научных и практических задач, в особенности особое значение представляет изучение физико-химических параметров получения ионообменных смол, содержащих группы с различными желаемыми свойствами, и определение физико-химических свойств этих ионитов.

В мире проводится множество физико-химических исследований по повышению селективности ионообменных и комплексообразующих сорбентов по отношению к ионам для решения промышленных и экологических проблем и получению термически и химически устойчивых ионообменных материалов. Также было проведено множество работ по исследованию физико-химических характеристик получения для решения промышленных, экологических, технологических проблем, для определения ионов металлов. Изучение физико-химических аспектов работы ионообменных сорбентов обеспечивает эффективную работу технологий производства химической продукции, очистки сточных вод и многих других.

Учитывая высокий спрос на ионообменные технологии в нашей стране, исследование физико-химических аспектов получения сорбентов на основе местного сырья, определение оптимальных условий получения сорбентов и их внедрение позволит ускорить разработку новых видов химических продуктов, расширить спектр практических работ по более устойчивому развитию и производству импортозамещающей продукции. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан<sup>3</sup> поставлены важные задачи, направленные на «повышение качества отрасли промышленности глубокой переработки местного сырья до нового уровня» и «освоение производства принципиально новой продукции, обеспечивающей конкурентоспособность отечественных товаров на внутреннем и внешнем рынках». В связи с этим важно расширить производство комплексных материалов путем модификации полимеров, полученных в химической промышленности.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит для исполнения задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан №УП-5953 от 2 марта по реализации Государственной программы в «Год развития науки, просвещения и цифровой экономики», Указом Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», постановлением Президента Республики Узбекистан от 3 апреля 2019 года №ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми касательно данной сферы.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике.** Данное исследование выполнено в

<sup>3</sup>Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

**Степень изученности проблемы.** Проведено множество исследований по изучению физико-химических аспектов синтеза волокнистых сорбентов на основе промышленного волокна нитрон и изучению физико-химических свойств этих сорбентов. Физико-химическими исследованиями по модификации нитронного волокна занимались такие учёные, как Зильберман Е.Н., Зверев М.П., Вольф Л.А., Солдатова В.С., Wang L.S., Carraher C.E., Геллер Б.Э. и другие. В Узбекистане получением волокнистых сорбентов и изучением физико-химических свойств ионообменных волокон и их применением занимались учёные Ахмедов К.С., Ризаев Н.У., Аскарлов М.А., Жалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Мухамедиев М.Г., Рафиков А.С., Набиева И.. Модификация волокна нитрон с полиэтиленполиамином и синтез сильноосновного и комплексобразующего ионита, исследование физико-химических свойств приводит к созданию новых импортзамещающих волокнистых материалов.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках планов фундаментального и инновационного проектов Национального университета Узбекистана ПЗ-20170925290 «Получение ионитов на основе местного сырья и их применение для сорбции цветных и редких металлов из сточных вод» (2018-2020 гг.), ИОТ-2017-7-4 «Фильтрный элемент на основе сорбентов для очистки от термически устойчивых солей, газов и метилдиэтанолamina»

**Целью исследования** является определение физико-химических аспектов получения и свойств анионитов, поликомплексонов на основе полиакрилонитрила.

**Задачи исследования:**

исследование кинетики химической модификации полиакрилонитрила полиэтиленполиамином;

исследование кинетических параметров химической модификации дихлорэтаном (ППД-2) анионита (ППА-1), полученного путем модификации полиакрилонитрила полиэтиленполиамином;

испытание химической и термической устойчивости новых анионитов ППА-1 и ППД-2;

анализ кинетики химической модификации анионита ППА-1 монохлоруксусной кислотой для получения поликомплексонов;

исследование кинетики и термодинамики процессов сорбции ионов хрома(VI) анионитами и ионов Cu(II) поликомплексонами, полученными модификацией полиакрилонитрила полиэтиленполиамином и дихлорэтаном;

разработка рекомендации по проведению лабораторных исследований для внедрения синтезированных анионитов и поликомплексонов в промышленных условиях, по определению и разделению ионов металлов, по очистке промышленных растворов и сточных вод от загрязняющих веществ.

**Объектами исследования** были полиакрилонитрильные волокна,

анионообменные и комплексообразующие материалы, полиэтиленполиамин, дихлорэтан, монохлоруксусная кислота и соли металлов.

**Предметом исследований** являются химические превращения, сорбция, десорбция, регенерация, кинетика и термодинамика процессов.

**Методы исследования.** В процессе исследования были использованы современные теоретические и экспериментальные методы исследования, такие как ИК-, УФ-спектроскопия, сканирующий электронный микроскоп, дифференциальный термический анализ, потенциометрия.

**Научная новизна исследований** заключается в следующем:

впервые найдены оптимальные условия синтеза и определены кинетические параметры получения анионитов, содержащих сильноосновные группы, путем модификации полиакрилонитрильных волокон полиэтиленполиамином и дихлорэтаном;

впервые определены кинетические аспекты взаимодействия аминогрупп полиакрилонитрильного волокна, модифицированного полиэтиленполиамином, с монохлоруксусной кислотой;

доказан переход надмолекулярной структуры полимера с кристаллического в аморфное состояние с увеличением степени превращения в процессе модификации ПАН с помощью ПЭПА;

определены кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов хрома (VI) и меди (II) анионитами и поликомплексонами.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

выявлена способность эффективной сорбции ионов хрома (VI) благодаря наличию сильных основных групп анионообменных материалов;

показана сорбция ионов меди (II) из растворов при различных значениях рН поликомплексонами, имеющими полиамфолитическую природу;

полученный анионит был использован для очистки метилдиэтаноламина от термостойких солей, используемых при очистке конвертерного газа в АО «МАКСАМ-ЧИРЧИК»;

иммобилизованные носители на основе анионитов использовались в лабораториях аналитической химии ООО «Muborak gaznu qayta ishlash zavodi» для обнаружения ионов кобальта и никеля из объектов окружающей среды и технологических материалов.

**Достоверность результатов исследования.** Достоверность результатов исследования обоснованы современными методами ИК-, УФ-спектроскопии, рентгенографии, дифференциального термического анализа, потенциометрии. Применяя уравнения, используемые в современных теориях об ионных равновесиях, кинетики и термодинамики процессов молекулярной адсорбции, сделаны выводы по полученным результатам и обработаны методами математической статистики.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в определении физико-химических аспектов получения анионообменных и комплексообразующих полимерных материалов с сильноосновной природой на основе полиакрилонитрильных волокон.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что полученные анионообменные материалы и поликомплексоны использованы для извлечения ионов хрома (VI) и меди (II) из технологических вод, а также для очистки метилдиэтанолamina от промышленных загрязнителей, разработан метод сорбционно-спектроскопического определения ионов кобальта и никеля в объектах окружающей среды.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов по изучению физико-химических свойств новых ионитов на основе полиакрилонитрила:

разработанный сорбционно-спектроскопический метод определения ионов кобальта и никеля с помощью волокнистых сорбентов был внедрён в практику ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка от 2 апреля 2019 года №281 СК-04/40). Результаты дали возможность определить ионы кобальта и никеля в объектах окружающей среды и технологических материалах;

синтезированный анионит был внедрён в АО «МАХАМ-ЧИРЧИК» для снижения количества термически устойчивых солей, образовавшихся при использовании метилдиэтанолamina для очистки газов (Справка от 2 июля 2019 года № 19-55/31). Результаты дали возможность снижения количества термически устойчивых солей в составе метилдиэтанолamina до 1,25%.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были доложены и обсуждены на 12 научно-практических конференциях, в том числе на 6 международных и 6 республиканских.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы 25 научная работа, из них 9 научных статей, в том числе 7 статей в Республиканских и 2 статьи в международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 118 страниц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы данных исследований, поставлены цели и задачи исследований, приведены и описаны объекты и предметы исследований, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «Синтез анионообменных материалов на основе полиакрилонитрила и его физико-химические свойства» сравнительно рассмотрены и проанализированы физико-химические аспекты получения ионитов путем химической модификации полиакрилонитрила (ПАН).

Анализ литературных данных показывает, что изучение процессов модификации полиакрилонитрила различными реагентами даёт возможность получать ионообменные материалы для различных сфер народного хозяйства. Но при проведении этих исследований физико-химические аспекты получения ионообменных материалов не изучались. Изучение физико-химических свойств получения анионообменных волокон, применение их в различных сферах, поиск новых видов анионообменных волокон, создание способов их получения является актуальной задачей. Результаты исследований зарубежных и местных учёных по использованию ионообменных волокнистых материалов в сфере охраны окружающей среды и гидрометаллургии так же приведены в этой главе.

Во второй главе диссертации под названием «Физико-химические особенности химической модификации полиакрилонитрильного волокна полиэтиленполиамином и дихлорэтаном» проанализированы физико-химические закономерности химической модификации ПАН-волокна полиэтиленполиамином (ПЭПА) и дихлорэтаном (ДХЭ).

Для модификации с ПЭПА было использовано активированное гидроксиламином (ГА) ПАН-волокно. При этом ионообменная ёмкость модифицированной ГА волокна по HCl составил 1 мг-экв/г. Реакции проводили при 353-373 К в течение 1-5 часов, при этом максимальное значение СОЕ модифицированного ПЭПА волокна по HCl составило 5,4 мг-экв/г.

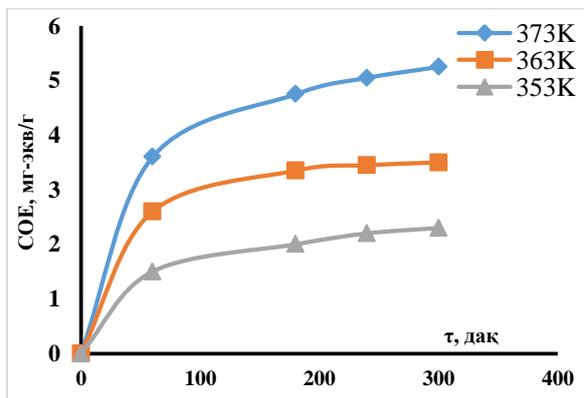


Рис. 1. Зависимость СОЕ сорбента ПША-1 от продолжительности реакции.  $[ПЭПА]=50\%$

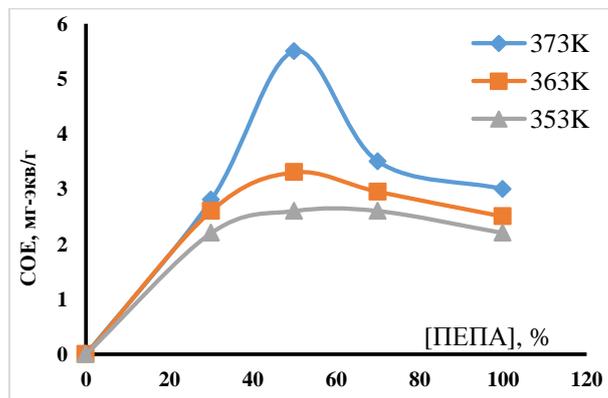


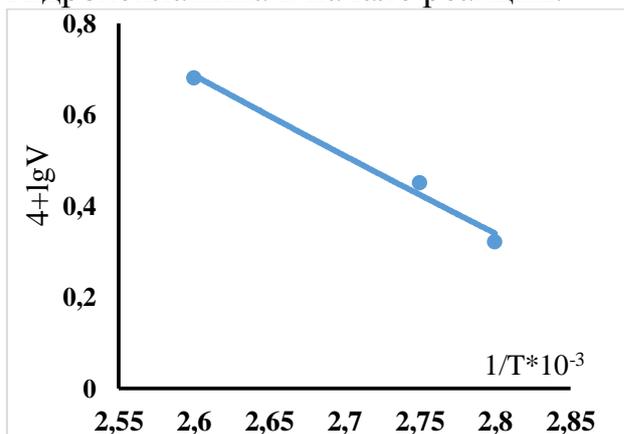
Рис. 2. Зависимость СОЕ сорбента ПША-1 от концентрации полиамина.  $\tau=3$  часов.

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости СОЕ модифицированного ПАН волокна от времени проведения реакции, температуры и концентрации ПЭПА.

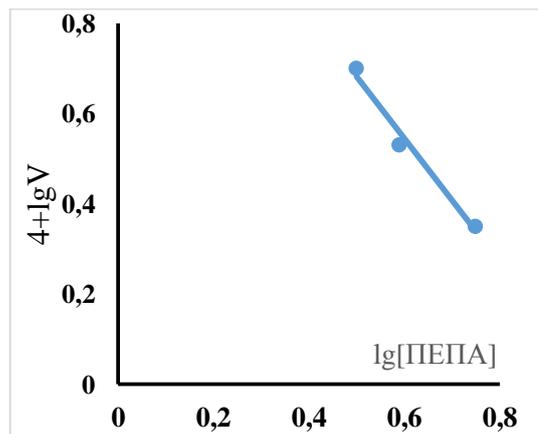
Как видно из рисунка, с ростом времени проведения реакции и температуры значение СОЕ модифицированного волокна повышается, это означает, что полиэтиленполиаминовая цепь соединяется с волокном. На

рисунке 2 отражена зависимость значения СОЕ сорбента от концентрации ПЭПА. Как видно из рисунка, при концентрации ПЭПА 50% СОЕ достигает максимального значения, далее с ростом концентрации наблюдается снижение значения СОЕ. Это объясняется ростом вязкости реакционной среды в результате повышения концентрации ПЭПА и затруднением диффузии полиамина в цепи полимера. В итоге степень превращения полимера уменьшается и значение СОЕ снижается.

Было найдено значение энергии активации реакции модификации ПАН полиэтиленполиамином, которое составила 48,3 кДж/моль (рис.3). Малое значение энергии активации обусловлено предварительным повышением реакционной способности нитрильных групп полимера за счёт гидроксилamina в начале реакции.



**Рис. 3. Зависимость  $\lg V$  от  $1/T$ .  $[ПЭПА]=50\%$ ,  $\tau=3$  часа.**



**Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости реакции ПАН с ПЭПА от концентрации ПЭПА ( $T=373K$ ,  $[ПЭПА]=50\%$ , модуль ванны 1:40).**

Скорость реакции нитрильных групп, т.е. их степень превращения определяли значением СОЕ образующегося анионита. Для этого при полном превращении нитрильных групп теоретическое значение СОЕ предположительно равно 100% степени превращения. В результате с помощью найденного значения СОЕ была рассчитана степень превращения нитрильных групп полимера. Реакция модификации ПАН волокна с ПЭПА является гетерогенным процессом, скорость реакции в таких процессах зависит от концентрации вещества в газовой и жидкой фазах. Исходя из этого на основе значений химической модификации ПАН с ПЭПА рассчитан порядок реакции по концентрации ПЭПА (рисунок 4).

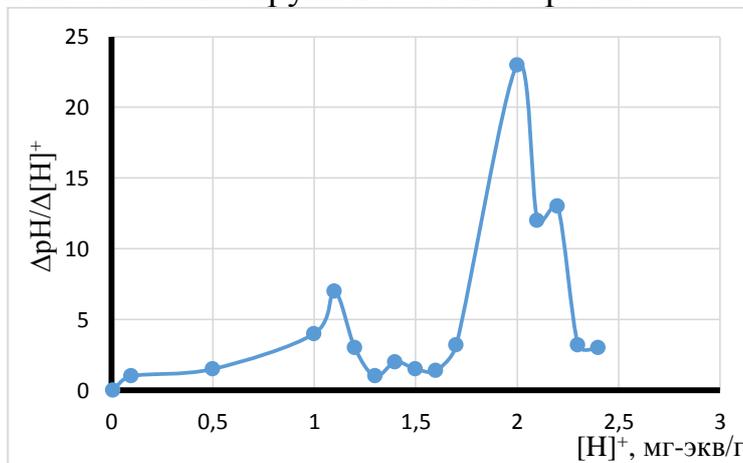
Уравнение скорости реакции взаимодействия ПАН с ПЭПА имеет следующий вид:

$$V=K [ПЭПА]^{0,9}$$

Необходимо отметить, что гетерогенный характер процесса действует на порядок реакции, порядок по полиэтиленполиамину будет равняться единице и он не зависит от концентрации цианогрупп волокна.

Нерастворимость полученного полимера в растворителях ПАН указывает на наличие трехмерных систем. Для характеристики ионогенных групп синтезированного сорбента проводили потенциометрическое

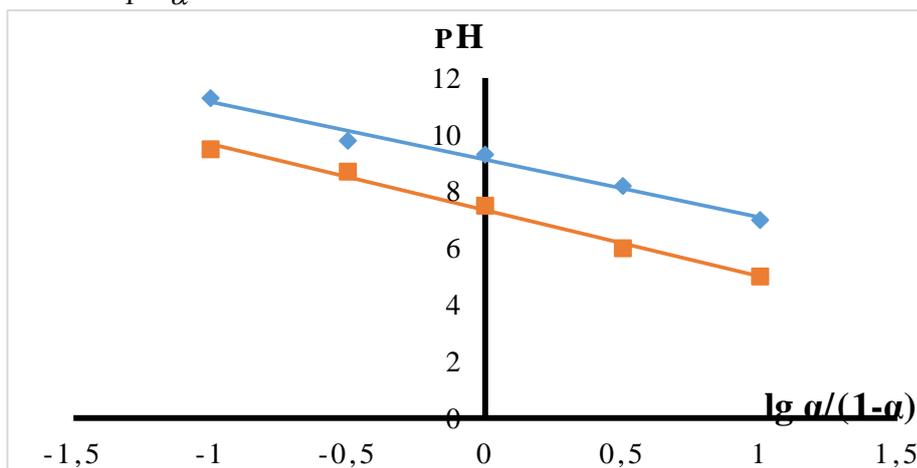
титрование. Титрование проводили в статических условиях методом отдельных навесок, при этом концентрация ионов  $[H^+]$  изменяли добавлением раствора 0,1н HCl в 0,1н NaCl на навеску сорбента. На рисунке 5 приведены дифференциальные кривые потенциометрического титрования модифицированного с ПЭПА ПАН волокна. Как видно из представленных данных, на кривой титрования при  $[H^+]=2,2$  мг-экв/г наблюдается скачок. Так же при  $[H^+]=1,1$ мг-экв/г наблюдается небольшой скачок. Эти результаты указывают на наличие основных групп в составе сорбента.



**Рис. 5.** Дифференциальная кривая потенциометрического титрования анионита ППА-1. *СОЕ сорбента = 5,0 мг-экв/г.*

В целях оценки основности функциональных групп сорбента, кривые потенциометрического титрования проанализированы уравнением Гендерсона-Гассельбаха. Для этого использовали уравнение:

$$pK_{\alpha} = pH - m \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$



**Рис. 6.** Зависимость pH от  $\lg \alpha/(1-\alpha)$

На кривых потенциометрического титрования модифицированного ПАН встречаются два скачка, соответствующие значениям  $pK_{\alpha}$  9,3 и 7,4 (рисунок 6). В результате определения значение СОЕ по количеству сильноосновных групп составило 2,2 мг-экв/г. В ИК-спектрах ПЭПА-модифицированных образцов в области  $2240\text{см}^{-1}$  наблюдается снижение интенсивности полос поглощения валентных колебаний нитрильных групп, в области 3200 - 3500 и  $1580\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных

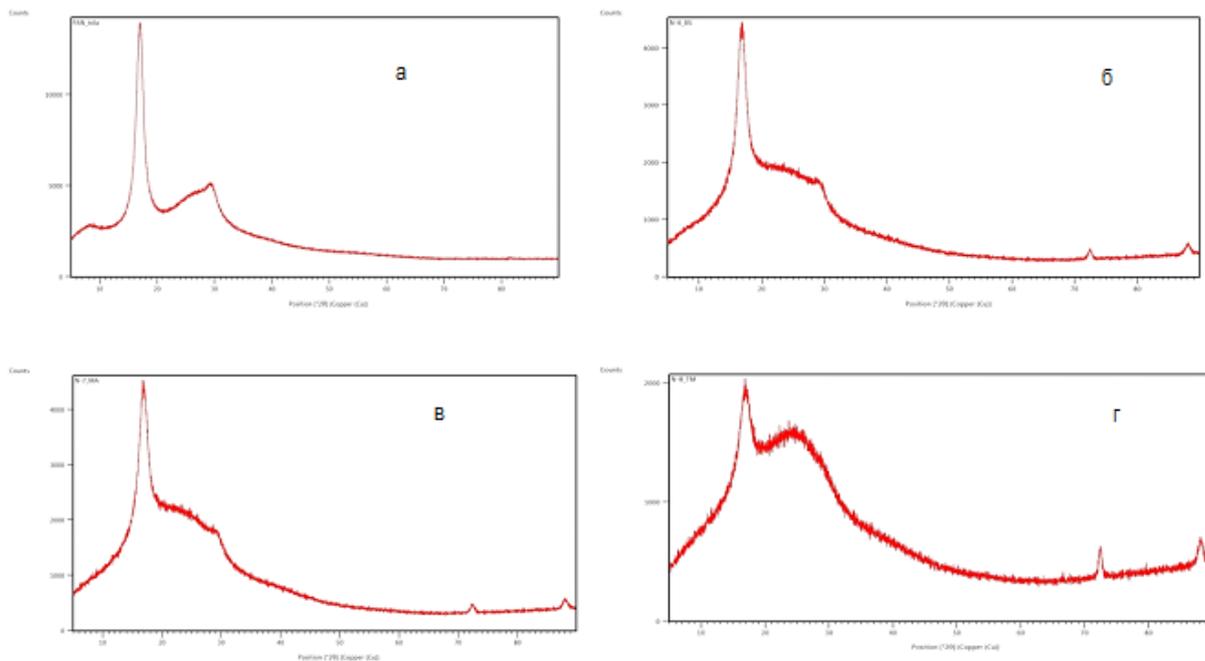




изучению устойчивости сорбентов к различным реагентам, в том числе сильным окислителям. Как показывают экспериментальные данные, синтезированные сорбенты устойчивы к влиянию сильных кислот, значение СОЕ образцов под воздействием химических реагентов снижается на 30%.

С целью выявления изменений в составе волокон ПАН после модификации был проведен рентгенофазовый анализ сорбента ППА-1 с различными СОЕ.

Сравнение рентгеновской дифракционной структуры первичным волокном ПАН и модифицированного с ПЭПА ПАН показало, что в образцах, полученных после химической модификации, наблюдается уменьшение пика, соответствующего кристаллической структуре полимера, и постепенный переход полимера к аморфному состоянию.



**Рис. 7. Рентгенограммы начального ПАН волокна (а) и сорбента ППА-1 со степенями превращения 20 (б), 40 (в), 60 (г)% соответственно.**

Из рисунков видно, что в процессе модификации волокна ПАН с помощью ПЭПА полимер переходит из кристаллического в аморфное состояние с увеличением степени превращения, то есть статической обменной ёмкости. В то же время с превышением степени превращения 50% наблюдается переход сорбента из волокнистого в гелеобразное состояние. В результате происходят изменения и в надмолекулярной структуре полимера.

Для характеристики термической стабильности полученного полимера использовали термогравиметрический анализ. Термостойкость полимеров определяется в интервале температур, при котором начинается термическая и термоокислительная деструкция, выделение низкомолекулярного соединения.

При изучении термостойкости полимеров использовали термогравиметрический метод, основанный на потере массы под воздействием температуры.

При данной температуре циклизация происходит в основном в нитрильных группах, соседствующих с метакрилатными и итаконовыми звеньями. Максимальная потеря массы сорбента ППА-1 наблюдается при 598К; это, как и для чистого ПАН волокна, объясняется потерей массы за счёт внутримолекулярной циклизации непрореагировавших нитрильных групп в блочной последовательности. Следующее расщепление в полимерах связано с деструкцией полимерной цепи. Для модифицированного ППА-1 направление кривой ДТГ значительно меняется. ДТГ анализ модифицированного ППА-1 сорбента даёт дополнительные данные о строении ионитов.

Увеличение первой скорости потери массы наблюдалось между 343 и 373К с потерей массы полимера на 4%. При этом выделяются молекулы воды из состава сорбента. Такое же состояние наблюдается в ТГ анализах ионита ППД-2. Если анионит ППД-2 в С1- состоянии, боковые аминогруппы выделяются уже при 573К. Итак, для ПЭПА модифицированного волокна повышение скорости потери массы объясняется деструкцией вторичных, третичных аминогрупп. Для ПАН последующее направление кривой ДТГ равномерное.

Удельная поверхность ионообменных материалов и размеры пор определяют поглощением паров воды. Удельная поверхность начального полиакрилонитрильного волокна 24,09 м<sup>2</sup>/г, посредством химической модификации аминами удельная поверхность повышается в 2 раза. Радиус и объём пор у модифицированных сорбентов больше, чем у начального волокна.

Большее по отношению к начальным волокнам значение сорбционных величин модифицированных сорбентов, подтверждает вышесказанное.

В пятой главе диссертации под названием «Сорбционные свойства полученных анионитов и поликомплексон» приведены обсуждения результатов изучения сорбции ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  из водных растворов в статических условиях сорбентами ППА-1 и ППД-2. В обоих случаях с повышением температуры наблюдается повышение удельной адсорбции (рисунок 7).

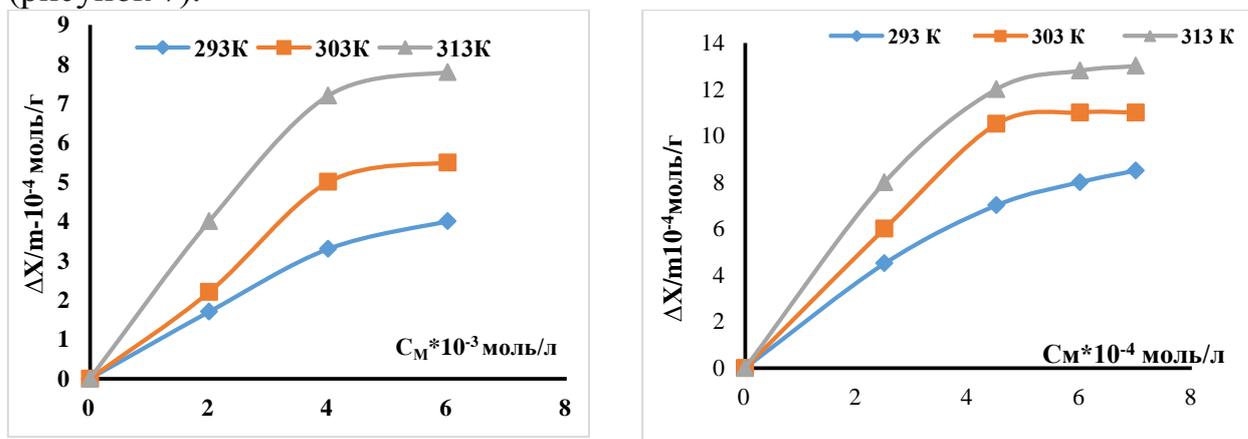


Рис. 7. Кинетика сорбция ионов бихромат сорбентами ППА-1 (а) и ППД-2 (б)

Как видно из рисунка, повышение температуры и концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионов в исходном растворе приводит к увеличению сорбции ионов сорбентами. Это указывает на то, что процесс сорбции происходит за счет химического связывания, то есть наблюдается хемосорбция.

Следует отметить, что сорбент ППД-2 поглощает больше ионов хрома из-за того, что его СОЕ сильноосновных групп больше, чем сорбента ППА-1. На основании результатов поглощения бихромат-ионов сорбентами ППА-1 и ППД-2 были рассчитаны термодинамические параметры процесса (таблица 2).

**Таблица 2**

**Изменение термодинамических функций в процессе поглощения ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  сорбентами ППА-1 и ППД-1**

Т, К	$\Gamma_{\infty}$ моль/г	К, л/моль	$-\Delta G$ , Дж/моль	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К
<b>для сорбента ППА-1</b>					
293	2,0	195	12852,4	31500	151,02
303	2,7	296	14342,8		
313	4,0	416	15702,0		
<b>для сорбента ППД-2</b>					
293	2,9	800	16293,0	9250	87,1
303	3,3	900	17145,7		
313	5,0	1000	17985,6		

Как видно из таблицы, процесс поглощения ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  сорбентами ППА-1 и ППД-2 протекает с уменьшением свободной энергии, повышением энтальпии и энтропии. Увеличение энтальпии системы указывает на наличие связи между ионами хрома и сорбентом. Обилие сильноосновных групп в сорбенте ППД-2 позволяет лучше поглощать ионы хрома.

Сорбция ионов меди (II в статических условиях при pH=12) была проведена сорбентом ППМ-1, который был получен модификацией полиакрилонитрильного волокна полиэтиленполиамином, а затем монохлоруксусной кислотой. Изучена зависимость сорбции ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  сорбентом ППМ-1 от времени, температуры и концентрации ионов в исходном растворе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионов.

Эксперименты показали увеличение сорбционного процесса с ростом температуры, концентрации поглощаемого иона и времени.

Изменение термодинамических функций рассчитывалось по результатам процесса адсорбции ионов Cu (II) поликомплексоном ППМ-1.

**Таблица 3**

**Изменение термодинамических функций сорбции ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  сорбентом ППМ-1**

Т, К	$\Gamma_{\infty}$ моль/г	К	$-\Delta G$ , Дж/моль	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К
303	2,4	3,1	2847,0	7500,0	33,97
313	3,0	3,3	3105,0		
323	4,0	3,6	3438,0		

Как видно из таблицы, значение константы равновесия адсорбции больше единицы, что указывает на то, что сорбент ППМ-1 селективно

поглощает ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Процесс обмена ионов меди (II) на ионы натрия протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии, повышением энтальпии и энтропии.

Таблица 4

Влияние цикла регенерации на ДОЕ сорбента ППД-1 по атомам хрома и ионам  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

ДАС, мг/г	До регенерации	После регенерации 5% водным раствором NaOH									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
по $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	200	195	190	185	178	173	168	162	155	152	145
по Cr	70	68	65	61	61	59	55	53	51	51	50

Разработан технический режим динамической сорбции ионов хрома из искусственных растворов с целью рекомендации сорбента для очистки сточных вод и технологических растворов от ионов хрома. Для этого сорбент ППД-2 помещали в колонку с плотностью  $0,2\text{г}/\text{см}^3$ , активированную раствором  $0,1\text{ н. HCl}$  и раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с концентрацией  $0,1\text{г}/\text{л}$ .

Регенерацию сорбента проводили в 5% растворе NaOH. Было обнаружено, что сорбент обладает высокой химической стабильностью и может использоваться многократно. Как видно из приведенных в таблице данных, ДОЕ сорбента в процессе сорбции-десорбции изменялась только на 28%, а изменение ДОЕ по иону хрома находилось в диапазоне 70-50 мг/г. Синтезированный сорбент ППД-2 по своим сорбционным свойствам не уступает Амберлайт и другим сорбентам, используемым в промышленности.

Таким образом, исследование ДОЕ сорбента в динамических условиях из искусственных растворов показало, что процесс сорбции протекает без задержек диффузии и емкость сорбента достигает  $70\text{ мг}/\text{г}$  для иона Cr (VI). Разработанные сорбенты могут быть рекомендованы для очистки сточных вод отделов хромирования гальванических цехов от ионов Cr (VI).

Сорбцию ионов меди (II) на сорбент ППМ-1, полученный модификацией сорбента ППА-1 монохлоруксусной кислотой, проводили в статических условиях при  $\text{pH}=12$ , в качестве сорбционного иона был выбран ион аммиаката меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , поскольку водный раствор этого катиона ярко-синего цвета, обеспечивающий поглощение при длине волны  $590\text{нм}$ .

Таблица 5

Влияние цикла регенерации на ДОЕ сорбента ППМ-1 по иону  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

ДАС, мг/г	До регенерации	После регенерации водным раствором 0.1 н HCl									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
по $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	330	328	320	316	310	310	310	309	306	300	300

Также сорбция ионов меди (II) ионообменным материалом ППМ-1 была изучена в динамических условиях. Цикл регенерации сорбента очень важен для практического использования сорбционных материалов. Регенерацию сорбента проводили  $0,5\text{н}$  раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Было обнаружено, что сорбент обладает высокой химической стабильностью и может использоваться многократно. В приведенной ниже таблице показано, что

ДОЕ сорбента после 10 циклов процесса сорбции-десорбции изменилась на 9%.

Модифицированный полиакрилонитрилом сорбент ППМ-1 может быть использован при очистке сточных вод от ионов меди и при концентрировании технологических растворов.

В следующей таблице представлены результаты исследования зависимости значения ДОЕ сорбента от концентрации раствора  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и скорости прохождения раствора через колонку с сорбентом ППМ-1.

Таблица 6

**Влияние начальной концентрации раствора и скорости пропускания раствора через колонку на ДОЕ сорбента ППМ-1**  
(СОЕ по HCl 4,5 мг-экв/г)

Концентрация меди (II), г/л	Скорость пропускания раствора, мл/мин.	ДОЕ по $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , мг/г	pH раствора
1,0	6	220	12
0,5	6	250	12
0,1	6	330	12
0,5	2	320	12
0,5	4	310	12
0,5	6	250	12
1,0	5	160	4,2
0,5	5	167,5	4,2
0,1	5	175	4,2

Таким образом, сорбционная емкость сорбента ППМ-1 остается практически высокой, даже если скорость прохождения раствора увеличивается в 3-4 раза и может быть подходящей для условий очистки воды.

Пятая глава диссертации, озаглавленная «**Методы проведения химических превращений и исследования физико-химических свойств полимеров**», описывает используемые реагенты, методы химических превращений в полимерах и методы исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние различных факторов на процессы получения анионита путем модификации полиакрилонитрила полиэтиленполиамином и получения поликомплексона из анионита модификацией монохлоруксусной кислотой, показано, что исследуемые процессы подчиняются законам, характерным для гетерогенных реакций, таких как значения энергии активации, изучение того факта, что скорость реакции зависит только от концентрации модифицирующего агента.

2. Изучение физико-химических аспектов получения и свойств анионитов и поликомплексонов позволило найти оптимальные условия получения новых ионообменных волокнистых материалов.

3. Результаты, полученные ИК-спектроскопическим методом, термическим анализом и аналитическими методами, объясняют химическую структуру, термическую и химическую стабильность анионитов, полученных

на основе полиакрилонитрила; ионообменные свойства ионитов обусловлены наличием аминогрупп в анионитах и аминогрупп и карбоксильных групп в поликомплексонах.

4. Были исследованы кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов хрома (VI) и меди (II) анионитом и поликомплексоном, которые были синтезированы на основе полиакрилонитрила. Определенные кинетические и термодинамические параметры показывают, что анионит обладает высокой склонностью к ионам хрома (VI) и меди (II), а его устойчивость к сильным окислителям обусловлена наличием в составе сильных основных групп.

5. Изучены процессы сорбции и десорбции ионов хрома (VI) и меди (II), синтезированными анионитом и поликомплексоном в динамических условиях. Полученные результаты указывают на то, что анионит и поликомплексон химически устойчивы и их можно применять неоднократно.

6. Имобилизацией органических реагентов на аниониты, разработан метод сорбционно-спектроскопического определения ионов кобальта и никеля и на его основе получены имобилизованные носители. Они были предложены в аналитические лаборатории ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» для определения ионов кобальта и никеля в объектах окружающей среды и технологических материалах с целью повышения эффективности определения ионов металлов.

7. С помощью анионитов в ОАО «Махам-Чирчиқ» разработано и рекомендовано к внедрению оборудование для очистки метилдиэтанолламинов, применяющихся при очистке газов, от загрязнителей, образующихся при их использовании.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**SHAXIDOVA DILBAR**

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW ANIONITES  
BASED ON POLYACRYLONITRILE**

**02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent-2020**

**The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.2.PhD/K36.**

The dissertation has been prepared at the Institute of the Chemistry of Plant Substances.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz) and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:**

**Gafurova Difuza**  
Doctor of Chemical Sciences

**Official opponents:**

**Ruzimuradov Olim**  
Doctor of Chemical Sciences

**Trobov Khamza**  
Doctor of Chemical Sciences

**Leading organization:**

Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 in «\_\_\_\_\_» at the meeting of Scientific council DSc 03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №\_\_\_\_\_ (Address: 100174, Universitetical street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 year

Protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 year

**Kh. Sharipov**  
Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Z.Smanova**  
Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**A.Kholiqov**  
Deputy Chairman of Scientific seminar  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Science, Professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the study** is to determine the physicochemical aspects of the preparation and properties of anionites, polycomplexones based on polyacrylonitrile.

**The object of research work** are polyacrylonitrile fibers, anion-exchange and complexing materials, polyethylene polyamine, dichloroethane, monochloroacetic acid, metal salts.

**The scientific novelty of the research is:** for the first time, the optimal synthesis conditions were found and the kinetic parameters for the production of anionites containing strongly basic groups were determined by modifying polyacrylonitrile fibers with polyethylene polyamine and dichloroethane;

the kinetic aspects of the interaction of amine groups of polyacrylonitrile fiber modified with polyethylene polyamine with monochloric acetic acid were first identified;

the transition of the supramolecular structure of the polymer from the crystalline to the amorphous state with an increase in the degree of conversion in the process of PAN modification with PEPA has been proved;

kinetic, thermodynamic parameters of absorption of chromium (VI) and copper (II) ions in anion exchange resins and polycomplexons were determined.

**Implementation of research results.** Based on the scientific results obtained on the physicochemical properties of new polyacrylonitrile-based ion exchangers:

the sorption-spectroscopic method developed using fiber sorbents was introduced into the practice of Mubarek Gas Processing Plant LLC (reference of Mubarek Gas Processing Plant LLC dated April 2, 2019, No. 281SK-04/40). As a result, it was possible to detect cobalt and nickel ions from environmental objects and technological materials;

introduced into the practice of JSC "MAXAM-CHIRCHIK" to reduce the amount of contaminant thermally stable salts in methyldiethanolamine used in the purification of anion exchange gases. (Reference of JSC "MAXAM-CHIRCHIK" No. 19-55 / 31 of July 2, 2019). As a result, it was possible to reduce the amount of thermally stable salts in methyldiethanolamine to 1.25%.

**The structure and scope of the dissertation.** The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 120 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Махкамов Б.Г., Гафурова Д.А. Кинетика и термодинамика процесса сорбции органических ионов полимерным сорбентом на основе полиакрилонитрила // Журнал «Universum: химия и биология» 2019, № 12 (67). (02.00.00, №4).

2. И.И.Жўраев, З.А.Сманова, Д.Н.Шахидова, Д.А.Гафурова Сорбционная фотометрия при определении ионов меди. // Узб.хим.журнал, №6, 2018, с.75-80. . (02.00.00, №6).

3. Шахидова Д.Н., Орзукулов Б.Т., Гафурова Д.А. Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства композиционных материалов функционального назначения на основе полиакрилонитрила. // Композиционные материалы. Ташкент 2018. № 2, с.74-76. (02.00.00, №4).

4. Шахидова Д.Н., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Орзукулов Б.Т., Рейимов А.Ф., Нуриллаева Н.Б. Полиакрилонитрил асосида кучли асос хоссага эга бўлган анионитлар олиш. // СамДУ Илмий ахборотномаси. 2017. №3. (103/2). 100-103 б. (02.00.00, №9)

5. Шахидова Д.Н., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Орзукулов Б.Т., Нуриллаева Н.Б. Сорбция ионов меди поликомплексонами на основе полиакрилонитрила. // СамДУ Илмий ахборотномаси. 2016. №5. (99). 156-162 б. (02.00.00, №9)

6. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Механизм каталитического влияния гидроксилamina на реакцию полиакрилонитрила с азотсодержащими основаниями. // Журнал физической химии. - Москва, 2014, том. 88, -№11, -С. 1851-1854. (02.00.00, №6);

7. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Некоторые особенности взаимодействия азотсодержащих оснований с полиакрилонитрилом // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. - Ташкент, 2013. -№4. -С. 40-42. (02.00.00, №8);

8. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Новые комплексы на основе полиакрилонитрила // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2013, -№2. с. 25-28. (02.00.00, №6);

9. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Получение волокнистых комплексов на основе модифицированного полиакрилонитрила // Вестник НУУз. - Ташкент, 2012. -№ 3/1. -С. 45-48. (02.00.00, №12).

#### II бўлим (II часть; II part)

10. Шахидова Д.Н., Гафурова Д.А. Кинетика химического превращения волокна нитрон с этилендиаминем и дихлорэтаном. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2016. №1. С. 167-175

11. Гафурова Д.А., Холлиев У.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К. Синтез новых комплексонов на основе полиакрилонитрильного волокна «Нитрон» // Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. - Санкт-Петербург, 2011. -С. 178-180.

12. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Волокнистые ионообменные полимерные комплексообразующие материалы на основе «Нитрона» // Респуб. науч. конф. посвященной 95-летию акад. Х.У.Усманова «Современные проблемы полимерной науки». - Ташкент 2011. 20-21 октября. - С. 92-94

13. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Хемо- и термостойкость волокнистых сорбентов на основе нитрона и некоторые их физико-химические характеристики // Респуб. научно-технич. конф. «Современные технологии горно-металлургической отрасли». -Навои, 2012. 14-15 июня. - С. 332-333.

14. Шахидова Д.Н., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Очистка природных вод от ионов меди комплексообразующими материалами на основе полиакрилонитрила // «Табиий бирикмалардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари» Республика илмий амалий анжумани. - Гулистон 2013, 4-5 май. 97-98 бет.

15. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н. Синтез и сорбционные свойства новых поликомплесконов на основе производственного полимера нитрона // Респуб. научно теор. конф. «Женщина в науке и образовании» - Ташкент. 2013. 24 мая. -С. 36-39.

16. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Хайдарова С.Р. Синтез новых комплексообразующих материалов на основе нитрона. // Меж. Симп. «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, 24-26 ноябрь 2015г, Санкт-Петербург, 222-223 стр.

17. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Некоторые физико-химические характеристики ионообменных сорбентов на основе нитрона // Всероссийская конференция «Теория и практика хромотографии» -Самара, 2015;-С. 142

18. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Орзикулов Б.Т., Кучаров А. Физико-химические характеристики сильноосновного сорбента на основе нитрона. // Рес. илмий-амалий анжуман. «Кимёда саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари» 2017, 20-21 апрель, Ургенч. 56-57 бетлар.

19. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Орзикулов Б.Т., Рейимов А.Ф. Физико-химические характеристики сильноосновного сорбента на основе полиакрилонитрила. // V Респ. илм-амалий анжумани «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари», 2017. 26-27 апрель. Термиз. 357-358 бетлар

20. М.К.Рустамов, М.М. Каримов, Д.Н. Шахидова, Д.У. Шерматов, Ш.Я. Мирзаахмедов. Сорбционное извлечение шестивалентного хрома из искусственного раствора. // IX халқаро илмий-техникавий анжуман «Кон-

металургия мажмуаси: ютуклар, муаммолар ва ривожлантиришнинг замонавий истиқболлари» материаллари. Навои 12-14 июнь, 2017, 281 бет

21. Shakhidova D.N., D.A.Gafurova, M.G.Mukhamediev Physical-chemical properties of ion-exchange materials based on acrylic fiber // VII International workshop «Specialty Polimers for Environment Protection, Oil Industry, Bio-, Nanotechnology and Medicine» 7-9 сентябрь, 2017г. Алматы, с. 65.

22. Шахидова Д.Н., Орзукулов Б.Т., Кучаров А.А., Кузиева М.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства композиционных материалов на основе полиакрилонитрила // Рес. илмий-техникавий анжуман. «Янги Композицион ва нанокomпозицион материаллар: тузилиши, хусусияти ва қўлланилиши» Тошкент 5-6 апрель 2018 й. 96-97 бетлар.

23. Шахидова Д.Н., Орзукулов Б.Т., Махкамов Б.Ф., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Полиакрилонитрилли анионитлар асосида мис (II) ионларига селектив бўлган поликомплексонлар олиш // IX Республика ёш кимёгарлар конференция материаллари. Наманган 2019., 26-27-апрель., Т.II., 168-170 бетлар.

24. Махкамов Б.Г., Шахидова Д.Н. Получение и изучение сорбционных свойств комплексообразующих ионообменных материалов на основе полиакрилонитрила // Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в современном мире. Вызовы XXI века». Апрель 2020 год. Нурсултан (Астана), Казахстан. Стр.81-82.

25. Шахидова Д.Н., Орзукулов Б.Т., Юсупова З.Б., Умматов О.О. Гафурова Д.А. Сорбент для очистки технологических сточных вод от текстильных красителей // Международный Симпозиум «Химия в народном хозяйстве» 12 февраля 2020г. Москва. Россия. -С. 102.