

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

АЗИЗОВА ХОЛИДА МУМИН ҚИЗИ

**АКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДА ЯНГИ МУНЧОҚСИМОН СОРБЕНТ
СИНТЕЗИ ВА ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар
02.00.04 – Физик кимё**

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

Тошкент – 2022

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

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

**Contents of the dissertation abstract of a doctor of philosophy (PhD) in
chemical sciences**

Азизова Холида Мумин қизи

Акрилонитрил асосида янги мунчоқсимон сорбент синтези ва
физик-кимёвий хоссалари 3

Азизова Холида Мумин қизи

Синтез и физико-химические свойства нового гранулированного
сорбента на основе акрилонитрила 21

Azizova Kholida

Synthesis and physicochemical properties of a new granular sorbent
based on acrylonitrile 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 АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

АЗИЗОВА ХОЛИДА МУМИН ҚИЗИ

**АКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДА ЯНГИ МУНЧОҚСИМОН СОРБЕНТ
СИНТЕЗИ ВА ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

02.00.04 – Физик кимё

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

Тошкент – 2022

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.4.PhD/K382 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда [Ўзбек, рус, инглиз (резюме)] Илмий кенгаш веб-саҳифасида ik-kimyo.nuu.uz ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбарлар:

Бабаев Туйғун Мирзаахмедович
кимё фанлари доктори, профессор

Каттаев Нуритдин Тўраевич
кимё фанлари доктори, доцент

**Расмий
оппонентлар:**

Рафиков Адхам Салимович
кимё фанлари доктори, профессор

Рўзимуродов Олим Норбекович
кимё фанлари доктори, профессор

Етақчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашининг 2022 йил «29» 06 соат 14⁰⁰ 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 (55 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел: (+99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2022 йил «16» 06 тарқатилди.
(2022 йил «16» 06 даги 15- рақамли реестр баённомаси).



А.З.Сманова
Фан доктори илмий даражасини берувчи
бир марталик илмий кенгаш
раиси, к.ф.д., профессор

Д.А.Гафурова
Фан доктори илмий даражасини берувчи
бир марталик илмий кенгаш
илмий котиби, к.ф.д., профессор

М.Г.Мухамедиев
Фан доктори илмий даражасини берувчи
бир марталик илмий кенгаш ҳузуридаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда оқава сувлар ва технологик эритмалардан турли хил рангли металллар (уран, рений, молибден, олтин, кумуш) ионларини ажратиб олиш, сувни тузсизлантириш, тиббиёт, фармацевтика, кимё саноати ва бошқа соҳаларда ион алмашинадиган сорбентларга эҳтиёж сезилмоқда. Арзон нархи, фойдаланишда қулайлиги, кўп регенерация қилиш имконияти ва экологик тозаллиги ион алмашинадиган сорбентлар сорбцион технологияларида муносиб ўрин эгаллайди.

Дунёда физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссаларга эга ион алмашувчи сорбентларни яратиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бундай материалларни синтез қилиш учун кенг имкониятларга қарамай, яхшиланган физик-кимёвий хусусиятларга эга бўлган мунчоқсимон полимер сорбентларнинг кўпчилиги учун акрил мономерларни икки функцияли мономерлар билан суспензияли сополимерлаш, сўнгра уларни кимёвий модификация қилиш усули қўлланилади.

Мамлакатимизда иқтисодиётнинг турли тармоқларида маҳаллий хомашё асосидаги мунчоқсимон сорбентларни импорт ўрнини босиш борасида чора тадбирлар амалга оширилди. Бу йўналишда иссиқлик ва кимёвий таъсирга чидамли мунчоқсимон сорбентларни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқиш, тузилиши ва хоссаларини ўрганиш, амалиётга жорий этишда салмоқли натижаларга эришилмоқда. Янги Ўзбекистоннинг Тараққиёт стратегиясида “миллий иқтисодиётни жадал ривожлантириш ва юқори ўсиш суръатларини таъминлаш” вазифалари белгилаб берилган¹. Шу муносабат билан маҳаллий хомашё акрилонитрил асосида импорт ўрнини босувчи, механик ва кимёвий жиҳатдан мустаҳкам мунчоқсимон ион алмаштиргичларни синтез қилиш, уларнинг морфологияси ва молекуляр тузилиши, физик-кимёвий хоссалари ва сорбцион механизмларини замонавий таҳлил усулларида фойдаланилган ҳолда аниқлаш бўйича чора-тадбирлар амалга оширилмоқда.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3264-сон “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг “Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги 2022 йилнинг 28 январдаги ПФ-60-сон.

республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ҳозирги вақтда дунёда акрилонитрил асосидаги мунчоқсимон сорбентларни синтез қилиш соҳасида уни бифункционал винил мономерлар иштирокида суспензияли полимерлаш, сўнгра нитрил гуруҳларини кимёвий модификациялаш устунлик қилади ёки термик карбонлаштириб углерод материалларини олиш имконини беради.

Бразилиялик олимлар E.C.Riqueza, A.P. de Aguiar, M.R.M.P. de Aguiar, L.C.D. Maria ишқорий эритмалардаги турли аминлар таъсирида акрилонитрил сополимерларини кимёвий ўзгартириш йўли билан мунчоқсимон сорбентларни синтез қилишнинг назарий ва амалий жиҳатларини, олинган материалларнинг структур-морфологик ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганди. Хусусан, мунчоқсимон сорбентларнинг ғоваклиги уларни синтез қилишда ишлатиладиган суюлтирувчи/ғовак ҳосил қилувчи турига боғлиқлиги кўрсатилган. Чет эллик олимлар Malik D.J., Trochimczuk A.W., Ronka S. ўзига хос сирт майдонининг ғовак ҳосил қилувчилар сонига тўғридан-тўғри пропорционал боғлиқлигини ўрнатдилар. Dilek Duranoğlu, Andrzej W.Trochimczuk, Ulker Beker полимерларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари ўртасидаги боғлиқликни ўрнатиш учун Cr (VI) ионларининг сорбция жараёнларида кинетика ва термодинамика масалаларини ёритиб бердилар. Мамлакатимизнинг бир қатор таниқли олимлари Мусаев У.Н., Аскарлов М.А., Рашидова С.Ш., Негматов С.С., Бабаев Т.М., Джалилов А.Т., Туробжонов С.М. ва бошқалар турли хил полимер материаллардан фойдаланиб, ионитлар олиниши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш орқали ионалмашув материалларни синтез қилиш ва қўллаш бўйича илмий изланишларга салмоқли улуш қўшганлар.

Мунчоқсимон сорбентларни олиш усуллари орасида турли аминларнинг сувли эритмалари таъсирида ўзаро боғланган акрилонитрил сополимерларини аминолизлаш усули алоҳида ўрин тутлади. Шундай қилиб, бир қатор олимлар E.C.Riqueza, A.P. de Aguiar, L.C.D.Maria, D.J.Malik, A.W.Trochimczuk, S.Ronka, Dilek Duranoğlu, Andrzej W.Trochimczuk, Ulker Beker, Г.В.Самсонов, К.В.Чмутов, Р.Майерс, Р.Кунин, В.Г.Синявский, А.Б.Пашков, К.М.Салдадзе, Ф.Гельферих, Р.Гриссбах, Е.Е.Ергожин, Б.Н.Ласкорин, Г.Осрборн, К.Д.Джандосова, В.В.Коршак, А.С.Тевлина, Е.Б.Тростянская, А.Б.Даванков, Ю.А.Лейкин, В.Д.Копылова, Е.А.Бектуров, М.А.Аскарлов, Мусаев У.Н., А.Т.Джалилов, Т.М.Бабаев, М.Г.Мухамедиев, Ф.М.Магруппов сорбентларни аминолиз йўли билан ажратиб, структуравий морфологияси, физик-кимёвий ва сорбцион хоссаларини ўрганган.

Илмий адабиётларда акрилонитрил асосидаги сорбентлар тўғрисидаги мавжуд маълумотлар нафақат сорбцион технологияларда, балки бошқа соҳаларда ҳам фойдаланиш учун мўлжалланган, хусусан, ёнилғи элементлари сифатида винилфосфоник кислотали акрилонитрил сополимерига асосланган ион алмашинадиган мембраналар (J.Zitka, M.Bleha, J.Schauer, B.Galajdova,

М.Paidar, J.Hnat, K.Bouzek), гидрогеллар сифатида, акрилонитрилнинг винил мономерлари билан баъзи N,N'- метилен-бис-акриламид орқали чокланган сополимерлари қўлланилади (Kaith Balbir Singh, Jindal Rajeev, Mittal Hemant).

Мунчоқсимон сорбентларни синтез қилиш соҳасида эришилган натижаларга қарамай, мавжуд селектив сорбентларнинг хоссаларини яхшилаш ва янгиларини синтез қилиш, физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш бўйича олиб борилаётган тадқиқотлар илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №ПЗ-20170925290 «Маҳаллий хомашёлар асосида ионитлар олиш ва уларни саноат чиқиндиларидан рангли ва камёб металлларни сорбциялашда қўллаш» (2018-2020 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан чокланган сополимерини гидроксилламин ёрдамида аминолиз қилиш йўли билан янги мунчоқсимон сорбентни синтез қилиш ва унинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари қуйидагилардан иборат:

суспензияли сополимерлаш йўли билан акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан чокланган сополимерини синтез қилиш;

акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан суспензияли сополимерланиши жараёнига турли омилларнинг (реакция давомийлиги, ҳарорат, концентрация) таъсирини аниқлаш;

гидроксилламиннинг сувли эритмаси таъсирида акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан чокланган сополимерини полимер аналогга аминолиз орқали айлантириш;

ҳосил бўлган чокланган сополимер ва мунчоқсимон сорбентнинг структуравий морфологияси ҳамда физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

синтез қилинган мунчоқсимон сорбент билан мис (II) ионларини сорбциялаш жараёнининг термодинамикаси ва кинетикасини ўрганиш;

анион алмашинадиган ва комплекс ҳосил қилувчи хусусиятларга эга янги мунчоқсимон сорбентни қўллаш учун мумкин бўлган соҳаларни қидириш.

Тадқиқот объекти сифатида гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин, акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан чокланган сополимери, акрилонитрилга асосланган янги мунчоқсимон сорбент.

Тадқиқотнинг предмети янги мунчоқсимон сорбентнинг синтез шароитлари, тузилиши, морфологиясининг хусусиятлари ва физик-кимёвий хоссалари, Cu (II) ионларини янги мунчоқсимон сорбент иштирокида сорбциялаш жараёнининг кинетик ва термодинамик параметрлари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида изотермик сорбция усуллари, УБ-спектроскопия, Фурье трансформацион ИҚ-спектроскопия, энергия дисперсив спектроскопия (ЭДС), термик анализ (ТГ, ДТГ, ДСК),

потенциометрик титрлаш, кондуктометрия, электрон микроскопия (СЭМ) ва замонавий компьютерда ҳисоблаш дастурлари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор суспензияли сополимерлаш усулида акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан янги ўзаро боғланган сополимери синтез қилинган;

илк бор акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан чокланган сополимерини гидроксилламин таъсирида аминолиз йўли билан янги мунчоқсимон сорбент синтез қилинган;

синтез қилинган янги чокланган сополимер ва мунчоқсимон сорбентнинг структуравий морфологияси ва физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

янги мунчоқсимон сорбент иштирокида сувли эритмадан $\text{Cu}(\text{II})$ ионларини сорбциялаш жараёнининг кинетик ва термодинамик параметрлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

акрилонитрилнинг гексагидро -1,3,5-триакрилилтриазин билан чокланган сополимерини гидроксилламин билан аминлаш орқали янги ионит олинган;

мунчоқсимон сорбентлар ишлаб чиқариш бўйича маҳсулот турлари кенгайтирилган;

табiiй газдан водород сульфиди ва карбонат ангидриднинг кислотали бирикмаларини, саноат чиқинди сувларидан ва бошқа манбалардан металл ионларини ажратиб олишга қодир бўлган, ион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи хусусиятларга эга янги мунчоқсимон сорбентнинг эксплуатацион имкониятлари кўрсатилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги асосий илмий ҳолатлар ва хулосаларнинг изотермик сорбция, УБ-спектроскопия, Фурье трансформацион ИҚ-спектроскопия, рентген микротаҳлил (ЭДС), термик анализ (ТГ, ДТГ, ДСК), сканерловчи электрон микроскопия (СЭМ) каби замонавий тадқиқот усуллари билан фойдаланиб асослангани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан янги чокланган сополимери асосида анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи хусусиятларга эга бўлган янги мунчоқсимон сорбент олиш шароитларининг аниқлангани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти “Навоийазот” АЖ негизида акрилонитрил маҳсулотларини кенг кўламда ишлаб чиқариш учун муқобил фойдаланиш ва ишлаб чиқариш қувватларини тиклашнинг самарали усули сифатида импорт ўрнини босувчи янги мунчоқсимон сорбентнинг ишлаб чиқилгани билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи хусусиятларга эга бўлган янги мунчоқсимон сорбент синтези бўйича илмий натижаларга асосланиб:

табий газ таркибидаги водород сульфид ва карбонат ангидридни тозалаш учун “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ амалиётига жорий этилган (“Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ нинг 2021 йил 2-декабрдаги 992/GK-12-сон маълумотномаси). Натижада ҳажм жиҳатдан 0,19 % H₂S ва 4,1 % CO₂ ни ўз ичига олган метанни 99,998 %гача тозалаш имконини берган;

технологик эритма таркибидан темир ва молибдат ионларини ажратиш олиш учун “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖ амалиётига жорий этилган (Олмалиқ КМК АЖ нинг 2022 йил 2-мартдаги АА-001773-сон маълумотномаси). Натижада технологик эритмадан темир ва молибдат ионларини 100 % ажратиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари бўйича 9 та, шу жумладан, 4 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ҳамда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларнинг эълон қилиниши. Диссертация иши бўйича жами 13 та илмий ишлар нашр қилиниб, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола, улардан 2 та республика ва 2 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади².

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, мақсад ва вазифалари келтирилган, объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг республика фани ва технологияси ривожланишининг устувор йўналишларига мос келиши кўрсатилган, тадқиқот натижаларининг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти, уларнинг амалиётга татбиқ қилиниши очиқ берилган ва чоп этилган ишлар ҳамда диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

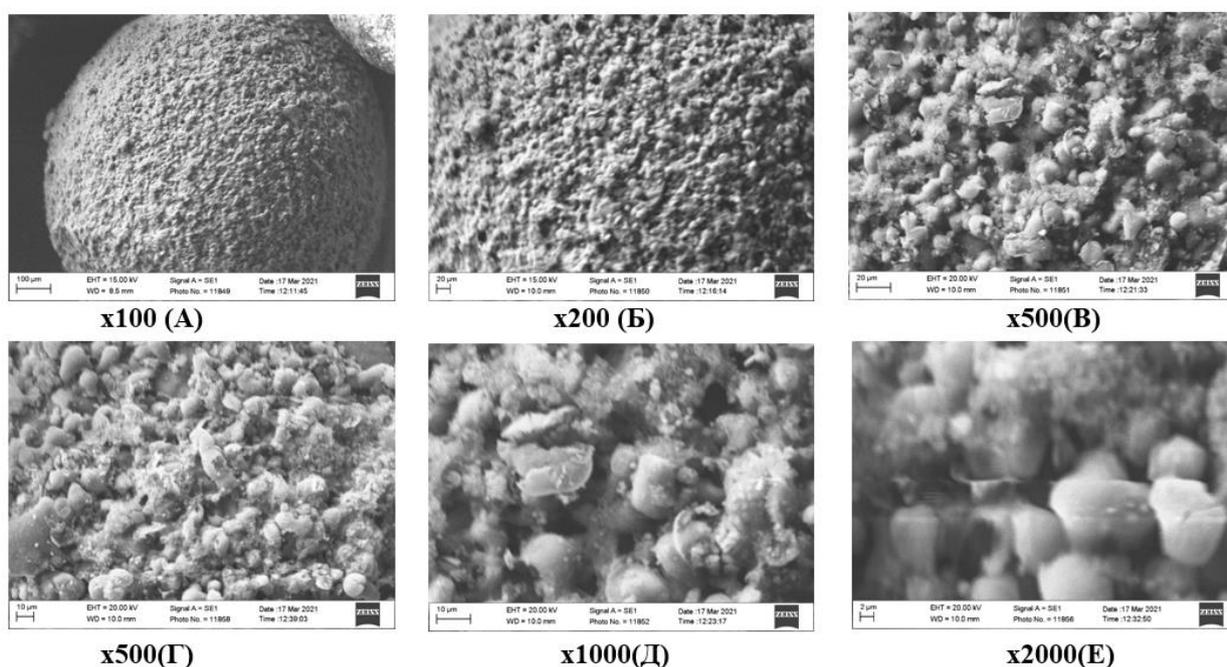
Диссертациянинг **«Акрилонитрил асосидаги мунчоқсимон сорбентларни синтез қилишнинг ҳозирги ҳолати ва истиқболлари»** деб номланган **биринчи бобида** диссертация мавзуси бўйича халқаро ва маҳаллий илмий тадқиқотлар шарҳи келтирилган, унда нитрил гуруҳи тутган полимер матрицалари синтезининг ҳозирги ҳолати, уларнинг хемосорбцион хусусиятларини намоён қилувчи функционал фаол гуруҳларга эга бўлган полимерларни олишга олиб келадиган полимераналогик ўзгаришлар шароитлари кўриб чиқилган. Илмий-техник ва патент маълумотларини ўрганиш орқали турли сорбцион технологияларда ион алмашинадиган материаллардан мақсадли фойдаланиш тенденциялари таҳлил қилинган.

² Муаллиф кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) Н.Р.Холтўраевага мазкур диссертация иши доирасида чокловчи агент синтезини амалга оширишдаги кўмаги учун миннатдорлик билдиради.

беради. Бундай ҳолат кўринишидан урта тўйинмаган боғ мавжудлиги билан боғлиқ. Инициатор концентрациясини 0,5-1,45 масс. % ораликда ўзгартириш орқали сополимерланиш тезлиги ҳамда ДАК концентрацияси орасидаги логарифмик боғланишдан реакциянинг инициатор бўйича тартибининг 0,6 га тенглиги топилди ва у гетероген шароитда радикал полимерланиш қонуниятларига мос келади.

АН ва ГТТнинг сополимерланиши шароитида, яъни реакция аралашмани аралаштириш тезлиги 450-500 айлан/мин бўлганда аксарият ўлчамлари 1,2 мм ли «А» синфга тегишли бўлган мунчоқлар олинди.

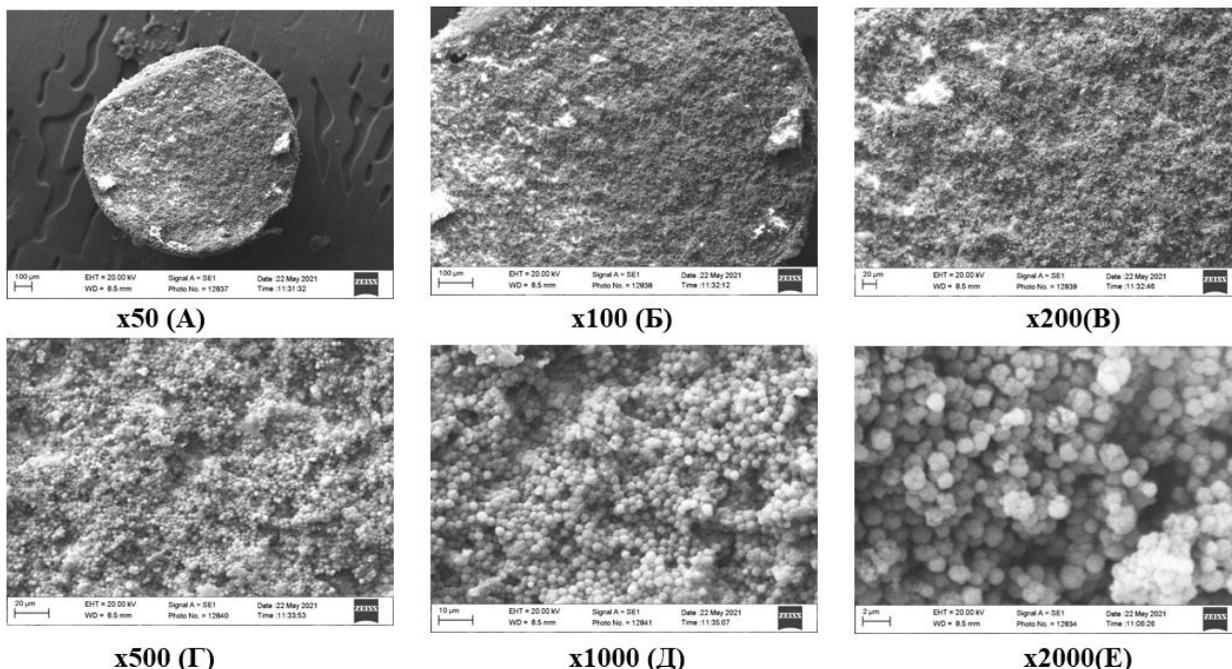
Синтез қилинган сополимерларнинг структуравий морфологияси хусусиятларини аниқлаш учун турлича даражада катталаштириб, СЭМ-микротасвирлари олинди (1-расм).



1-расм. АН – ГТТ сополимери мунчоғи сиртининг турли катталаштиришдаги СЭМ-микротасвирлари.

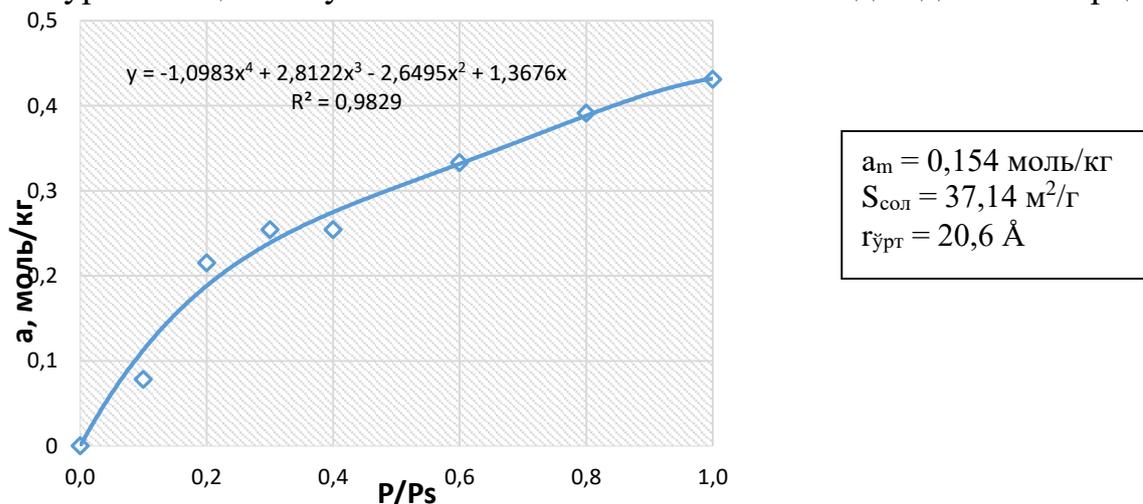
1-расмда келтирилган микротасвирлардан кўрииб турибдики, синтез қилинган чокланган сополимер мунчоғи сферик шаклга эга, унинг сирти структураси эса яққол гетероген бўлиб, ғоваклиги ҳаттоки кичик катталаштиришларда ҳам намоён бўлади. Юқори катталаштиришлар (x500 – 1000)да кўпчилик айланасимон тирқишлар (кичик капиллярлар, йирик ғовак/каналлар)ни сезиш мумкин. Бундай гетероген структуранинг шаклланишида ғовак ҳосил қилувчи – толуол энг кўп ҳиссасини кўшиши мумкин.

Сополимер мунчоғининг кўндаланг кесим юзаси тадқиқ этилганда структуравий архитектура янада ойдинлашади (2-расм).



2-расм. АН – ГТТ сополимери мунчоғи кўндаланг кесими сиртининг турли катталаштиришдаги СЭМ-микротасвирлари.

2-расмда келтирилган маълумотлардан кўришиб турибдики, ҳаттоки кичик катталаштиришларда ҳам сополимернинг бир-бири билан умумий девор воситасида бириккан ва мураккаб архитектурани ҳосил қилувчи микроглобуляр заррачалардан ташкил топган яхлит мунчоқлар эканлиги кўринади. Таъкидлаш жоизки, олинган сополимер бир неча марта такрорланган эритувчилар билан ювиш ва қуритиш жараёнларидан сўнг ҳам ўзининг дастлабки геометрик шакли ҳамда юқори механик барқарорлигини (98 %дан юқорироқ) сақлаб қолади. Бу эса мавжуд микроглобуляр архитектуранинг ҳосил бўлиши кимёвий табиатга эғалигидан далолат беради.



3-расм. АН-ГТТ сополимерининг бензол буғларини адсорбциялаш изотермаси.

Синтез қилинган АН-ГТТ сорбентининг ғоваклилигини баҳолаш мақсадида, изотермик шароитларда бензол буғларининг адсорбцияси ўрганилди.

АН-ГТТ сополимерининг бензол буғлари адсорбцияси изотермаси асосида ҳисобланган ғоваклилик тавсифлари олинган сополимернинг юқори солиштирма сирт юзасига ($37,14 \text{ м}^2/\text{г}$) эга бўлган ғовак материал эканлигини кўрсатди. Ғовакларнинг ўртача ўлчами бўйича сополимерни мезоғовакли материаллар қаторига қўшиш мумкин (3-расм).

Синтез қилинган сополимерни ПАН учун «яхши» эритувчи бўлган ДМФАда бўқиши натижалари асосида чокловчи агент ГТТ миқдорининг АН-ГТТ сополимерининг фазовий тўрсимон тузилиши кўрсаткичларига таъсири ўрганилди.

1-жадвал

АН-ГТТ сополимери фазовий тўрсимон тузилиши кўрсаткичларининг чокловчи агент миқдorigа боғлиқлиги

[ГТТ], моль. %	ρ , г/см ³	q_{2m}	M_c	$n_c \cdot 10^3$	$N_c \cdot 10^{-21}$	$v_c \cdot 10^4$	\bar{v}_c
2,5	1,0735	2,33	933	1,08	0,650	1,190	925
3,0	1,0810	2,01	710	1,25	0,842	1,320	712
5,0	1,0878	1,84	647	1,55	0,936	1,600	643

Мономерларнинг дастлабки аралашмасида чокловчи агент миқдорининг ошиши сополимер зичлиги (ρ) ва фаол занжир молекуляр массаси (M_c)нинг камайишига, унинг бирлик ҳажмдаги фаол занжирлар моллар сони (n_c) ва концентрацияси (N_c)нинг ошишига олиб келади (1-жадвал). Бу эса, ўз навбатида, фаол марказларга молекулаларнинг кириб боришига замин яратади.

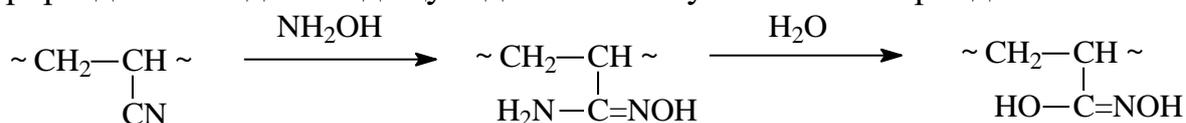
Олинган сополимерни идентификациялаш учун Фурье-ИҚ-спектроскопиясидан фойдаланилди. ИҚ-спектрада 2240 см^{-1} соҳада нитрил (ν_{CN}) гуруҳининг валент, 1647 см^{-1} да амид гуруҳининг карбонили ($\nu_{C=O}$)га хос валент, 1445 см^{-1} да CH_2 – гуруҳнинг деформацион (δ_{CH_2}) тебришиларига тегишли ютилиш частоталари кузатилди.

АН-ГТТ сополимерининг термик барқарорлигини ўрганиш мақсадида $26-600^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғида дериватографик тадқиқотлар олиб борилди. ТГ ва ДСК эгриларида учта масса йўқотиш соҳалари аниқланди. Биринчи оралик $26,75-303,35^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғига мос келади. Бу ораликда умумий масса йўқотилиши $5,59\%$ ни ташкил қилиб, у сополимер намлиги билан боғлиқ. Ҳароратнинг кейинги ошиши натижасида термооксидланиш деструкцияси ва ёнаки – С-С – боғларининг узилиши билан иссиқликнинг чиқиши ортиб боради.

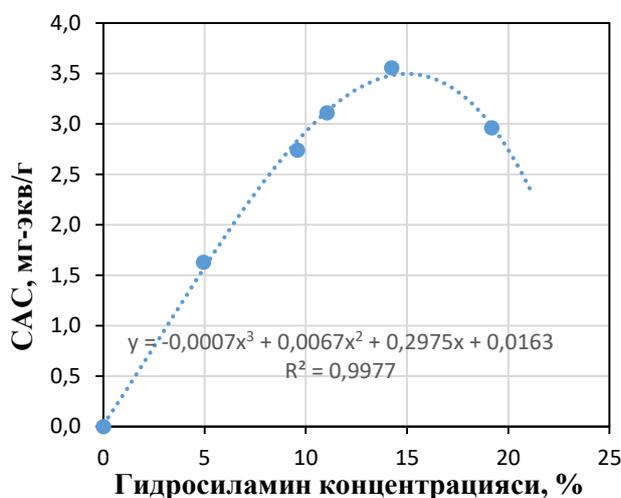
Намуна массаси сезиларли камайиши ($32,08\%$) максимуми $338,95^\circ\text{C}$ да бўлган $308,35-440,35^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғида кузатилади. Мазкур экзоэффект ичкимолекуляр циклланиш ва маълум миқдордаги NH_3 , HCN нинг ажралиб чиқиши билан тушунтирилади. Кейинги экзоэффект ($468,39^\circ\text{C}$) $440,87-601,08^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғида кузатилади. Ушбу ораликда масса камайиши $7,62\%$ ни ташкил этади. Ўрганилган ораликда ($26-600^\circ\text{C}$) ги масса йўқотилиши $45,24\%$ ни ташкил этиб, синтез қилинган сополимернинг кенг ҳарорат оралиғида термик барқарорлигидан далолат беради.

Диссертациянинг «Акрилонитрилнинг гекса-1,3,5-триакриллитри-азин билан чокланган сополимери асосида мунчоқсимон сорбент синтези» деб номланган тўртинчи бобида АН-ГТТ чокланган сополимерининг гидроксиламин таъсирида аминализ реакцияси ёрдамида янги мунчоқсимон сорбентга модификациялаш натижалари келтирилган.

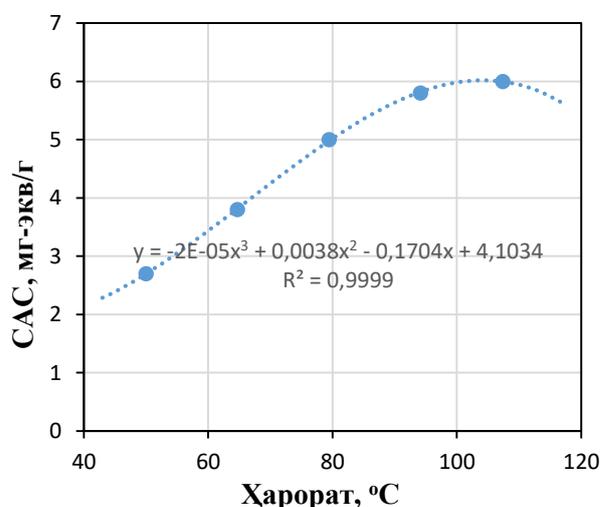
Илгари Бабаев Т.М. ҳамда ҳамкасблари томонидан акрилонитрилнинг дивинилбензол ва N,N'-метилен-бис-акриламид билан сополимерларининг гидроксиламин иштирокидаги аминализи мисолида жараённинг кучсиз кислотали (рН = 5,5-6,5) муҳитда осонроқ бориши кўрсатилган эди. Бунда системада гидроксиламин ва унинг сульфат кислотали тузи иштирокида буфер эритма ҳосил бўлади. Шу сабабли АН-ГТТ чокланган сополимерининг гидроксиламин (асос шаклидаги гидроксиламин олиш учун унинг сульфат кислотали тузини натрий карбонат эритмаси ёрдамида тўлиқмас нейтралланди) таъсиридаги аминализи кучсиз кислотали муҳитда 369-371 К ҳароратда 5 соат давомида қуйидаги схема бўйича олиб борилди:



Аминализ жараёнини бошқариш мақсадида олинаётган мунчоқсимон сорбентнинг САСига турли омиллар (ҳарорат, реакция давомиёлиги, реакция муҳитдаги гидроксиламин концентрацияси)нинг таъсири тадқиқ этилди.



4-расм. АН-ГТТ-ГА САСининг гидроксиламин концентрациясига боғлиқлиги. Т=100°C, ВМ=1:100, τ=6 соат.



5-расм. АН-ГТТ-ГА САСининг ҳароратга боғлиқлиги. ВМ=1:100, реакция аралашмадаги ГА концентрацияси 15 %.

4-расмда келтирилган маълумотлардан кўринадики, сорбент САСи қийматининг ГА концентрациясига боғлиқлик графиги 15 масс. %да максимум (3,56 мг-экв/г) орқали ўтади. Буни амидоксим ва гидроксам кислота гуруҳлари орасидаги нисбатнинг ўзгариши билан тушунтириш мумкин.

Аминализ жараёнининг боришига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш натижалари шуни кўрсатдики, система ҳарорати 373 К гача кўтарилганда

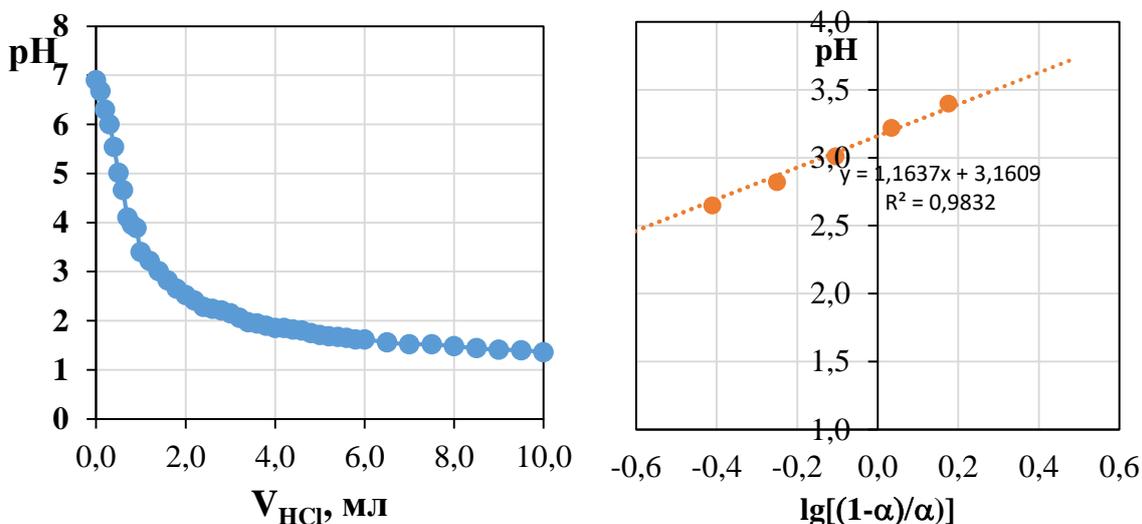
сорбент САСи қиймати мунтазам равишда ошади ва мувозанат ҳолатга етишади (5-расм).

Сорбент САСига турли омилларнинг таъсирини ўрганиш натижалари асосида АН-ГТТ сополимери аминוליзи жараёнининг мақбул шароити куйидагича: ҳарорат – 373 К, реакция давомийлиги – 6 соат, гидроксилламин концентрацияси – 15 масс. %.

Олинган янги сорбентни ИҚ-спектроскопия ва потенциометрия тадқиқот усуллари ёрдамида тавсифланди.

Модификацияланган сополимер ИҚ-спектрида 2242,57 см^{-1} соҳада нитрил (ν_{CN}) гуруҳининг валент тебранишларига хос бўлган ютилиш частоталарининг йўқолганини, 3196,27 см^{-1} да N – H гуруҳларининг валент тебранишларига ($\nu_{\text{N-H}}$), кўприк ҳосил қилувчи фрагменти таркибидаги амид II гуруҳи валент тебранишларига ($\nu_{\text{N-C=O}}$) хос бўлган полосаларнинг ҳосил бўлганини кўриш мумкин. Шунингдек, умумлашган оксим гуруҳларига тегишли: 1639,29 см^{-1} соҳада C=N гуруҳлари валент тебранишларига ($\nu_{\text{C=N}}$), 2926,16 см^{-1} ва 1451,54 см^{-1} да мос равишда O–H гуруҳининг валент ($\nu_{\text{O-H}}$) ва деформацион ($\delta_{\text{O-H}}$) тебранишлари хос ютилиш частоталари кузатилади.

Янги мунчоқсимон сорбентнинг диссоциаланиш константаси кўрсаткичи pK_α қиймати 3,16 га тенг бўлиб (6-расм), уни ўртача кучдаги анионитлар қаторига қўшиш мумкин.



6-расм. АН-ГТТ-ГА сорбенти титрлаш эгри чизиғи ($\mu=0,1$): $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$ (а) ва Гендерсон-Гессельбах тенгламаси координатасида (б).

Таъкидлаш ўринлики, янада аниқроқ қийматларни олиш учун сорбентнинг потенциометрик титрлашни сувсиз муҳитларда олиб бориш лозим, шу сабабли pK_α нинг қийматини яқинлашган, деб ҳисоблаш керак.

Янги мунчоқсимон сорбентнинг ғовак структурасини баҳолаш учун бензол буғларининг изотермик адсорбциясидан фойдаланилди. Адсорбция изотермаси асосида ҳисобланган ғоваклик кўрсаткичлари мунчоқсимон сорбентнинг юқори ғоваклилигидан далолат беради (2-жадвал).

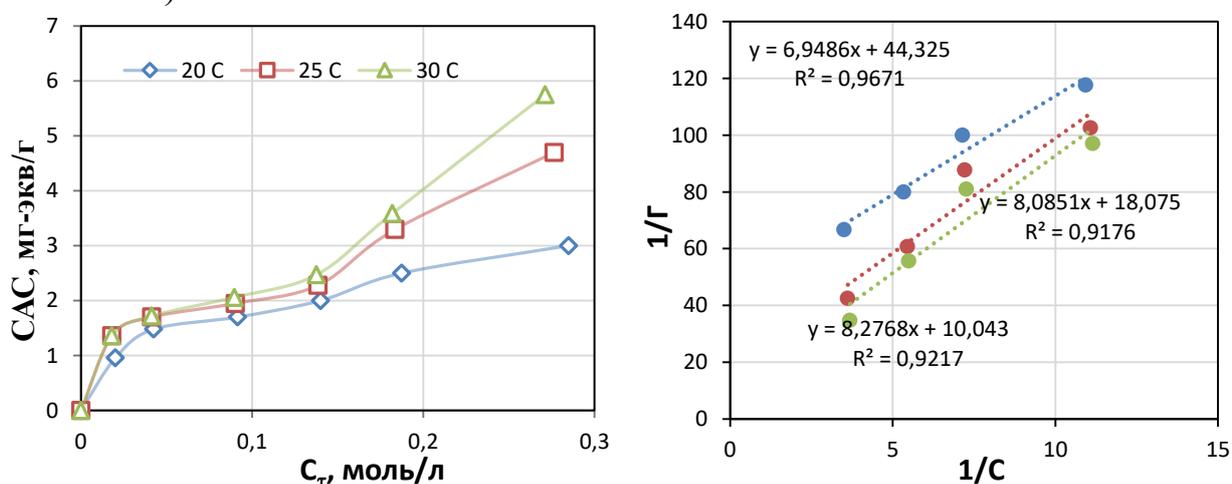
**АН-ГТТ-ГА мунчоқсимон сорбентнинг – ОН- ва – Сl-шакллари
ғовақлик кўрсаткичлари**

Шакл	a_m , моль/кг	$S_{\text{сол}}$, м ² /г	r_k , Å
– ОН	0,442	106,51	15,0
– Сl	0,406	97,83	15,6

2-жадвал натижалари сорбент солиштирма сирт юзасининг сополимер солиштирма сирт юзасидан деярли 3 марта кўпроқ эканлигини кўрсатади. Буни эса, афтидан, аминолиз жараёнида сополимер структурасининг кўшимча равишда ғовақланиши билан боғлиқ бўлиб, АНнинг ГТТ иштирокида суспензион полимерланиши жараёнида қайишқоқ тўрсимон структуранинг ҳосил бўлгани билан изоҳлаш мумкин.

Диссертациянинг «Янги мунчоқсимон сорбентнинг физик-кимёвий хоссалари ва қўлланиш соҳаларини тадқиқ қилиш» деб номланган бешинчи бобда олинган мунчоқсимон сорбентнинг физик-кимёвий ва сорбцион хоссаларини ўрганиш орқали унинг қўлланиш соҳаларини аниқлаш бўйича натижалар келтирилган.

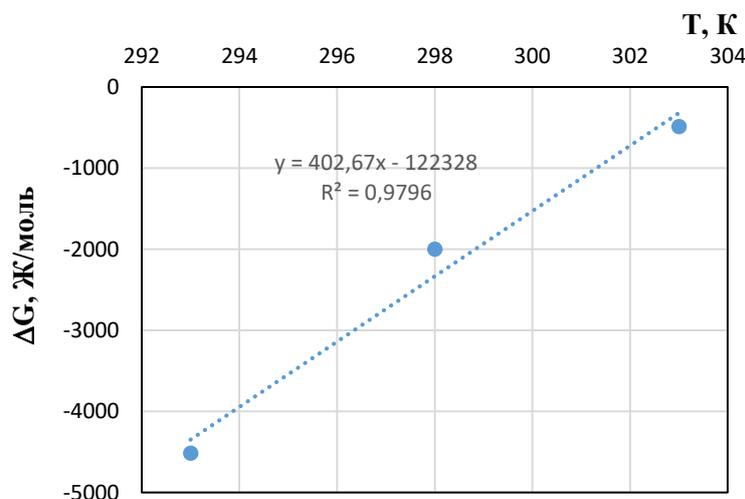
Шу сабабли модель эритма сифатида мис (II) сульфатнинг сувли эритмаси танлаб олинди. Мис (II) ионларининг сорбент билан таъсирлашишини унинг – ОН-шаклида статик усулда ўрганилди ($\mu=0,1$, эритмаси ҳажмининг сорбент массасига нисбати – 200:1, заррачалар ўлчами – 0,4 мм, ҳарорат – 293 К, реакция аралашмани аралаштириш тезлиги – 400 айлан/мин).



7-расм. АН-ГТТ-ГА мунчоқсимон сорбентнинг мис (II) ионларини турли ҳароратларда сорбциялаш изотермалари: COE – C (а) ва 1/Γ – 1/C (б) боғлиқликлари кўринишида.

Сорбентнинг мис (II) ионларини сорбциялаш жараёнининг термодинамик параметрларини аниқлаш мақсадида, турли хил ҳароратлар (20, 25 ва 30⁰С)да изотермалар олинди. АН-ГТТ-ГА сорбентнинг мис (II) ионларини сорбциялаш жараёни термодинамик функцияларининг ўзгариши график усулда $R\ln K - 1/T$ боғлиқлигидан (8-расм) ва $\Delta G = -RT\ln K$ формуласидан фойдаланиб аниқланди. Бунда ҳароратнинг ўзгариш оралиғининг кичиклигини эътиборга

олиб, реакция энтальпиясининг ҳароратга боғлиқлигини ҳисобга олмаса ҳам бўлади. ΔH нинг график усулда топилган қийматидан фойдаланиб, жараён энтропиясининг ўзгариши $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ формула орқали ҳисобланди.



8-расм. АН-ГТТ-ГА сорбентнинг мис (II) ионларини сорбциялаш жараёни учун ΔG нинг ҳароратга боғлиқлиги.

3-жадалда сорбция жараёнида термодинамик функцияларнинг ўзгариши қийматлари келтирилган.

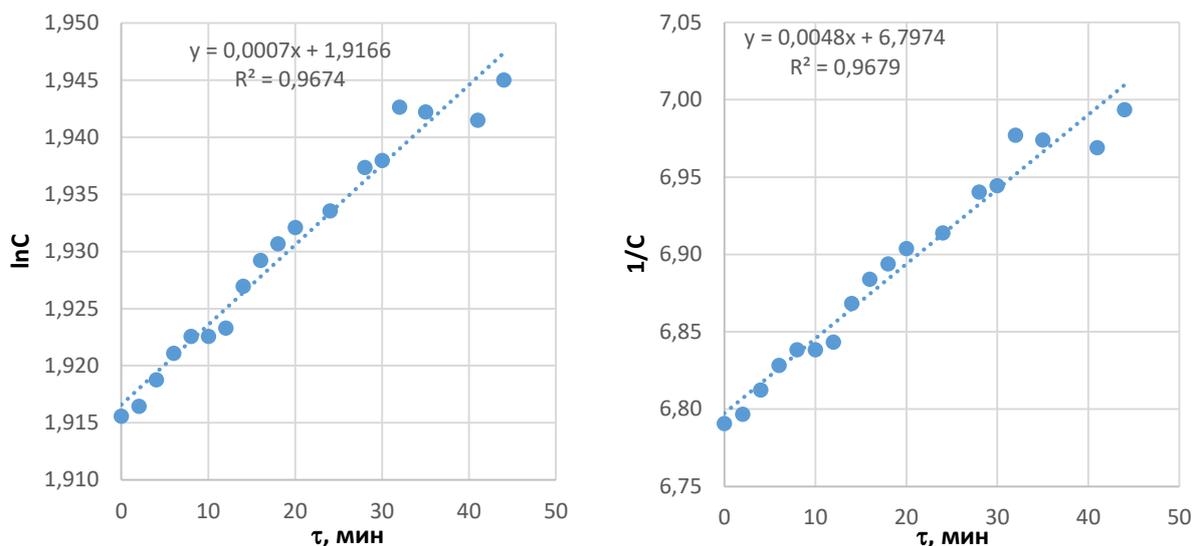
3-жадвал

Сорбентнинг мис (II) ионларини сорбциялаш жараёнида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

T, K	$1/\Gamma_{\infty}$	$K_{\text{мув}}$	$\Delta G,$ Ж/моль	$\Delta H,$ Ж/моль	$\Delta S,$ Ж/(моль·К)
293	44,325	6,379	-4513,90	-122,32	-402,10
298	18,075	2,240	-1996,92		-403,80
303	10,043	1,213	-487,20		-402,12

3-жадвалдан кўришиб турибдики, барча термодинамик функцияларнинг ўзгариши манфий қийматга эга. Маълумки, эркин энергиянинг (ΔG) манфий қиймати жараённинг ихтиёрий равишда боришидан далолат беради. ΔH қийматининг манфий қийматга эга бўлиши жараённинг экзотермик характерга эгаллиги тўғрисида хулоса қилишга имкон беради. Жараён энтропияси ўзгаришининг (ΔS) манфийлиги, иккита омил билан тушунтирилиши мумкин: 1) жараён экзотермик характерга эга бўлгани сабабли иссиқликнинг чиқиши билан системанинг энтропияси пасаяди; 2) сорбент фазасида мис (II) ионларининг ютилиши оқибатида системада тартиблилик даражаси ортади.

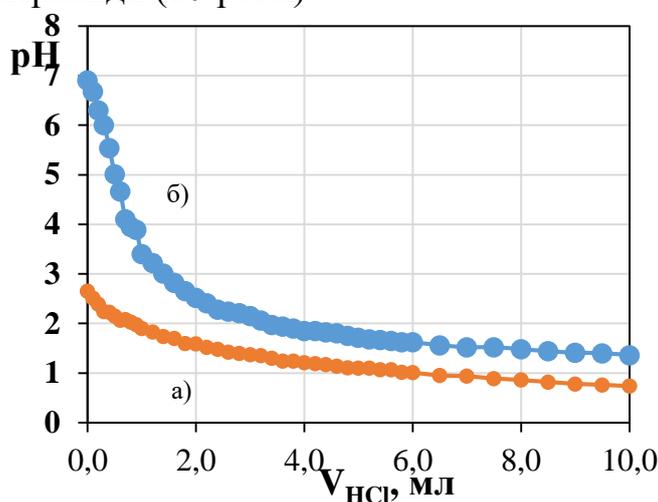
Жараён кинетикасини тадқиқ этиш натижасида сорбентнинг мис (II) ионларини сорбциялаш жараёни мураккаб механизм бўйича кечиши аниқланди (9-расм).



9-расм. $\ln C - \tau$ (а) ва $1/C - \tau$ (б) боғлиқликлари кўринишидаги кинетик эгрлар.

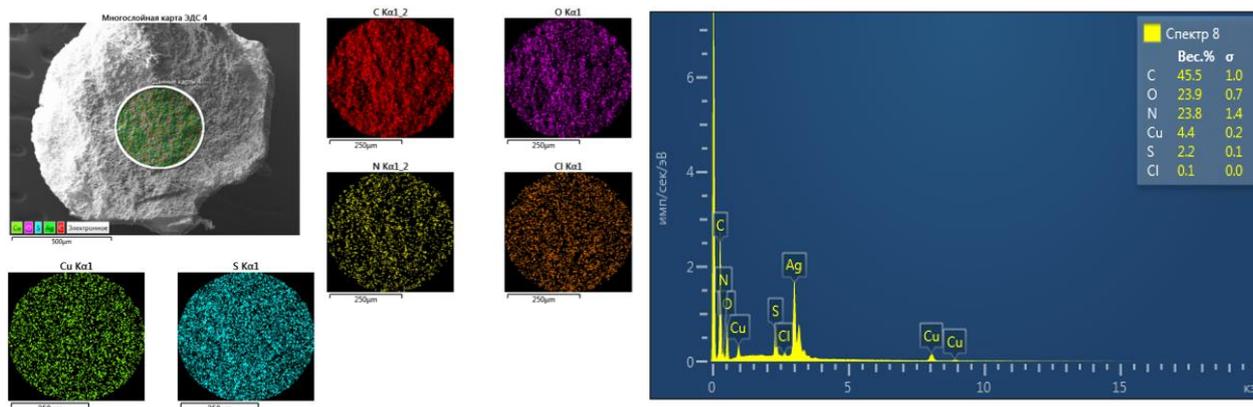
9-расмда келтирилган маълумотлардан хулоса қилиш мумкинки, АН-ГТТ-ГА сорбентининг мис (II) ионлари билан таъсирлашиш механизми ҳақиқатдан ҳам мураккаб характерга эга бўлиб, жараённинг кинетик эгриси биринчи ва иккинчи тартибларга хос бўлган $\ln C - \tau$ ва $1/C - \tau$ кўринишидаги боғлиқларга тўғри чизикли мос келмайди.

АН-ГТТ-ГА сорбентининг мис (II) ионларини ютиш жараёнини чуқурроқ ўрганиш мақсадида, мунчоқсимон сорбентнинг – ОН шаклини НСI нинг 0,1 Н ли эритмаси билан металл ионлари иштирокисиз ва иштирокида потенциометрик титрланди (10-расм).



10-расм. Эритма рН қийматининг титрлашда сарфланган 0,1 Н ли НСI сувли эритмаси ҳажмига боғлиқликлари: мис (II) ионлари иштирокисиз (а) ва иштирокида (б).

10-расм маълумотларидан кўриниб турибдики, мис (II) ионлари иштирокисиз («холостой» тажриба) ва иштирокида титрлаш эгри чизиклари бир-биридан фарқ қилади. Тахмин қилиш мумкинки, сорбентнинг мис (II) ионлари билан ҳосил қилган комплекси ҳаттоки кучли кислотали муҳитда ҳам барқарордир.



11-расм. Сорбент мунчоғининг мис (II) ионларини сорбциялагандан кейинги кўндаланг кесими юзаси бўйлаб элементларнинг тарқалиш хариталари ва энерго-дисперсион спектри.

Мис (II) ионларининг сорбент мунчоғи кўндаланг кесими бўйлаб текис тарқалиши аминализ жараёни оксим гуруҳларининг ҳосил бўлиши билан юқори даражада яқунланганидан далолат беради. Олтингугурт (S) атомига тегишли чўққининг пайдо бўлиши мис (II) сульфатнинг сувли эритмасидан мис (II) ионларининг ютилиши жараёнида сульфат ионлари ($-SO_4^{2-}$)нинг сорбциялаш жараёнида иштирокини исботлайди.

ХУЛОСА

1. Ионалмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи функционал фаол полимер олишга мақсадли йўналтирилган янги ғовакли мунчоқсимон АН-ГТТ сополимери олиш усули таклиф қилинди. Замонавий тадқиқот усуллари ёрдамида АНнинг ГТТ билан янги ғоваксимон сополимерининг структуравий-морфологик хусусиятларини аниқлаш кўрсатиб берилди.

2. АН-ГТТ чокланган сополимери аминализ ёрдамида мунчоқсимон сорбентга ўтказилиб, ушбу синтез жараёнининг мақбул шароитлари ўрганилиши натижасида ўртача кучли полиэлектролит олиш имкони кўрсатиб берилди.

3. Янги АН-ГТТ-ГА мунчоқсимон сорбентнинг структуравий-морфологик хусусиятларини тадқиқ этиш унинг структураси бутун сирт бўйлаб тарқалган кўп сонли агрегатлардан иборат яққол гетероген эканлиги ва унинг бир-бирига бириккан микроглобуляр заррачалардан ташкил топиши ҳамда унинг юқори солиштирма юза ($S_{уд}=106,51 \text{ м}^2/\text{г}$) ва ғовакларнинг ўртача ўлчами $\sim 15 \text{ \AA}$ га тенг ғоваксимон материал эканлиги кўрсатиб берилди.

4. Сорбентнинг модель эритмадан мис (II) ионларини сорбциялаш жараёнини ўрганиш орқали янги мунчоқсимон сорбентнинг юқори комплекс ҳосил қилиш қобилияти юқори эканлиги, бунга мунчоқсимон сорбентнинг ўзига хос ғоваксимон структураси сабаб эканлиги кўрсатилди. Бунда жараённинг барча термодинамик кўрсаткичлари қийматларининг манфийлиги унинг экзотермик характерга эгалигидан ва ўз-ўзича боришидан далолат бериши кўрсатиб берилди.

5. Мис (II) ионларининг сорбцияси кинетик эгрисининг биринчи ва иккинчи тартибли реакцияларга хос эмаслиги жараённинг мураккаб характерга эга эканлигини ҳамда АН-ГТТ-ГА сорбентини мис (II) ионлари иштирокисиз ва иштирокида потенциометрик титрлаш натижалари металл-полимер комплекснинг юқори даражада барқарорлиги далилланди.

6. Янги мунчоқсимон сорбентнинг мис (II) ионлари билан комплексини СЭМ ва ЭДС ёрдамида сополимер мунчоғининг сиртида элементлар таркибнинг фарқланиши аниқланиб, олтингугурт атомига тегишли сигналнинг пайдо бўлиши, сорбцияланиш жараёнида комплекс структуралар ҳосил бўлиши аминализ жараёнининг оксим гуруҳлар ҳосил бўлиши билан юқори даражада яқунланганидан далолат беради. АН-ГТТ-ГА сорбентининг темир (III) ва молибдат-ионлари бўйича сорбцион қобилиятни намоён қилиши ҳамда қувурлар коррозиясининг олдини олиш мақсадида табиий газ метанни водород сульфид (H_2S) ва карбонат ангидрид (CO_2) каби қўшимчалардан тозалашга тавсия қилинди.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

АЗИЗОВА ХОЛИДА МУМИН КИЗИ

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО
ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
АКРИЛОНИТРИЛА**

**02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
02.00.04 – Физическая химия**

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

Ташкент – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.4.PhD/K382.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу www.ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziynet.uz.

Научные руководители:

Бабаев Туйгул Мирзаахмедович
доктор химических наук, профессор

Каттаев Нуритдин Тураевич
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Рафиков Адхам Салимович
доктор химических наук, профессор

Рўзимуродов Олим Норбекович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

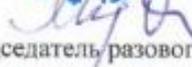
Защита диссертации состоится «29» 06 2022 г. в 14⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (+99871) 227-12-24; факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № 55, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (100174, Ташкент, ВУЗ городок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (+99871) 246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «16» 06 2022 года.
(протокол рассылки № 15 от 16.06 2022 года).


З.А. Сманова
Председатель разового научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор


Д.А. Гафурова
Ученый секретарь разового научного
семинара по присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор


М.Г. Мухамедиев
Председатель разового научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире для извлечения ионов различных цветных металлов (уран, рений, молибден, золото, серебро) из сточных вод и технологических растворов, обессоливания воды постепенно увеличивается потребность в ионообменных сорбентах в медицине, фармацевтике, химической промышленности и других отраслях. Благодаря низкой себестоимости, удобства в использовании, возможности к многократной регенерации и экологичности ионообменные сорбенты занимают достойное место в сорбционных технологиях.

В мире ведутся исследования по разработке ионообменных сорбентов с заданными их физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Несмотря на широкие возможности по синтезу таких материалов, для большинства количества гранулированных полимерных сорбентов с улучшенными эксплуатационными и физико-химическими свойствами используется метод суспензионной сополимеризации акриловых мономеров с бифункциональными мономерами с последующей их химической модификацией.

В нашей стране были приняты меры в вопросе импортозамещения гранулированных сорбентов на основе местного сырья в различных отраслях экономики. В этом направлении достигаются значительные результаты по разработке методов синтеза, изучению строения и свойств, внедрению в практику термо- и хемостойких гранулированных сорбентов. В Стратегии развития нового Узбекистана¹ намечены задачи по «ускоренное развитие национальной экономики и обеспечение высоких темпов роста». В связи с этим особую актуальность приобретает осуществление мер по синтезу импортозамещающих, механически и химически прочных гранулированных сорбентов на основе местного сырья акрилонитрила, определение их морфологии и молекулярного строения, физико-химических свойств и механизмов сорбции с помощью современных методов анализа.

Данное диссертационное исследование в определённой степени способствует выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О стратегии развития нового Узбекистана», Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 29 августа 2017 года № ПП-3246 «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности» и от 12 августа 2020 года № ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химии и биологии», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана»

республики Узбекистан VII. «Химия, химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. В мире в настоящее время в области синтеза гранулированных сорбентов на основе акрилонитрила доминирует метод его суспензионной полимеризации в присутствии бифункциональных виниловых мономеров с последующим химическим превращением нитрильных групп или термическая карбонизация, позволяющая получать углеродные материалы.

Бразильскими учеными E.C.Riqueza, A.P. de Aguiar, M.R.M.P. de Aguiar, L.C.D. Maria исследованы теоретические и практические аспекты синтеза гранулированных сорбентов путем химических превращений сополимеров акрилонитрила под действием различных аминов в щелочных растворах, структурно-морфологические и физико-химические свойства полученных материалов. В частности, показано, что пористость гранулированных сорбентов зависит от типа разбавителя/порообразователя, используемого при их синтезе. Зарубежными учеными Malik DJ, Trochimczuk AW, Ronka S установлена прямопропорциональная зависимость удельной поверхности от количества порообразователей. Dilek Duranoğlu, Andrzej W. Trochimczuk, Ulker Beker освещены вопросы кинетики и термодинамики в процессах сорбции ионов Cr (VI) с целью установления связи между структурой полимеров и их физико-химическими свойствами. Ряд известных ученых нашей страны Мусаев У.Н., Аскарлов М.А., Рашидова С.Ш., Негматов С.С., Бабаев Т.М., Джалилов А.Т., Туробжонов С.М. и другие синтезировали ионообменные материалы с различными свойствами на основе полимерных материалов.

Среди методов получения гранулированных сорбентов особое место занимает метод аминолита сшитых сополимеров акрилонитрила под воздействием водных растворов различных аминов. Так, рядом ученых (E.C.Riqueza, A.P. de Aguiar, L.C.D. Maria, Malik D.J., Trochimczuk A.W., Ronka S., Dilek Duranoğlu, Andrzej W. Trochimczuk, Ulker Beker, Самсонов Г.В., Чмутов К.В., Майерс Р., Кунин Р., Синявский В.Г., Пашков А.Б., Салдадзе К.М., Гельферих Ф., Гриссбах Р., Ергожин Е.Е., Ласкорин Б.Н., Осрборн Г., Джандосова К.Д., Коршак В.В., Тевлина А.С., Тростянская Е.Б., Даванков А.Б., Лейкин Ю.А., Копылова В.Д., Бектуров Е.А., Султанов С.А., Аскарлов М.А., Мусаев У.Н., Джалилов А.Т., Бабаев Т.М., Мухамедиев М.Г., Магрупов Ф.М.) методом аминолита получены гранулированные сорбенты и изучены их структурная морфология, физико-химические и сорбционные свойства.

В научной литературе имеются данные о сорбентах на основе акрилонитрила, предназначенные для использования не только в сорбционных технологиях, но и в других сферах: в частности, в качестве топливных элементов используются ионообменные мембраны на основе сополимера акрилонитрила с винилфосфоновой кислотой (J. Zitka, M. Bleha, J. Schauer, V. Galajdova, M. Paidar, J. Hnat, K. Bouzek), как гидрогели – некоторые поперечно сшитые N,N'-метилден-бис-акриламидом сополимеры акрилонитрила с виниловыми мономерами (Kaith Balbir Singh, Jindal Rajeev, Mittal Hemant).

Несмотря на достигнутые результаты в области синтеза гранулированных сорбентов, исследования по улучшению свойств существующих и синтезу

новых селективных сорбентов, изучению их физико-химических свойств имеют научно-практическую значимость.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по прикладному проекту ПЗ-20170925290 "Получение ионитов на основе местного сырья и их применение при сорбции цветных и редких металлов из промышленных отходов " (2018-2020 гг.).

Целью исследования является синтез нового гранулированного сорбента путем аминотриазолиза гидроксиламином сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином и определение их физико-химических свойств.

Задачи исследования заключаются в следующем:

синтез сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином методом суспензионной сополимеризации;

определение влияния различных факторов (продолжительности реакции, температуры, концентрации) на процесс суспензионной сополимеризации акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином;

полимераналогичное превращение сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином методом аминотриазолиза под воздействием водного раствора гидроксиламина;

определение структурной морфологии и физико-химических свойств полученных сшитого сополимера и гранулированного сорбента;

исследование термодинамики и кинетики процесса сорбции ионов меди (II) синтезированных гранулированным сорбентом;

поиск возможных областей применения нового гранулированного сорбента с анионообменными и комплексообразующими свойствами.

Объектами исследования являются гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин, сшитый сополимер акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином, новый гранулированный сорбент на основе акрилонитрила.

Предметом исследований являются условия синтеза, особенности морфологии структуры и физико-химические свойства нового гранулированного сорбента, кинетические и термодинамические параметры процесса сорбции ионов Cu (II) с участием нового гранулированного сорбента.

Методы исследования. Для выполнения работы использованы методы изотермической сорбции, УФ-спектроскопии, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС), термического анализа (ТГ, ДТГ, ДСК), потенциометрического титрования, кондуктометрии, электронной микроскопии (СЭМ) и компьютерные вычислительные программы.

Научная новизна:

впервые методом суспензионной сополимеризации синтезирован новый сшитый сополимер акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином;

впервые синтезирован новый гранулированный сорбент путем аминолита сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином под воздействием гидроксилamina;

определены особенности структурной морфологии и физико-химических свойств синтезированных новых сшитого сополимера и гранулированного сорбента;

определены кинетические и термодинамические параметры процесса сорбции ионов Cu (II) из водного раствора с участием нового гранулированного сорбента.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

аминированием сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином получен новый ионит;

расширены виды продуктов по производству гранулированных сорбентов;

показаны эксплуатационные возможности нового гранулированного сорбента с ионообменными и комплексообразующими свойствами, способного извлекать кислых соединений сероводорода и углекислого газа от природного газа, ионы металлов из промышленных сточных вод и других источников.

Достоверность результатов исследований. Основные научные положения, выводы обосновываются использованием таких современных физико-химических методов, как изотермическая сорбция, УФ-спектроскопия, Фурье-ИК-спектроскопия, рентгеновский микроанализ (ЭДС), термический анализ (ТГ, ДТГ, ДСК), электронная микроскопия (СЭМ).

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в установлении условий получения нового гранулированного сорбента с аниообменными и комплексообразующими свойствами на основе сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке нового импортозамещающегося гранулированного сорбента как эффективный способ альтернативного применения и восстановления производственных мощностей по крупнотоннажному выпуску акрилонитрила выпускаемой продукции на базе АО «Навоиазот».

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу нового гранулированного сорбента с ионообменными и комплексообразующими свойствами:

новый гранулированный сорбент внедрен в практику очистки кислых соединений сероводорода и углекислого газа от природного газа ООО Мубарекского газоперерабатывающего завода (справка ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» от 2 декабря 2021 года № 992/GK-12). Результаты дали возможность очистить метан до 99,998 % от 0,19 % об. H₂S и 4,1% об. CO₂;

новый гранулированный сорбент внедрен в практику для выделения ионов железа и молибдата из технологических растворов АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (справка АО «Алмалыкский ГМК» от 2

март 2021 года № АА-001772). Результаты дали возможность 100 %-ное извлечение ионов железа и молибдата из технологического раствора.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования докладывались и обсуждались на 9, в том числе 4 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, 4 статьи, в том числе 2 в республиканских и 2 международных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц².

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Нынешнее состояние и перспективы синтеза гранулированных сорбентов на основе акрилонитрила**» приводится обзор международных и отечественных научных исследований по теме диссертации, в котором рассмотрены современное состояние синтеза нитрилсодержащих полимерных матриц, условия реакций их полимераналогичных превращений, приводящих к получению полимеров с функционально активными группами, способными проявлять хемосорбционные свойства. Изучением данных научно-технической и патентной информации проанализированы тенденции целенаправленного применения ионообменных материалов в различных сорбционных технологиях.

На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи. Обоснованы актуальность и значимость темы, приведено заключение о необходимости получения нового гранулированного сорбента с ионообменными и комплексообразующими свойствами.

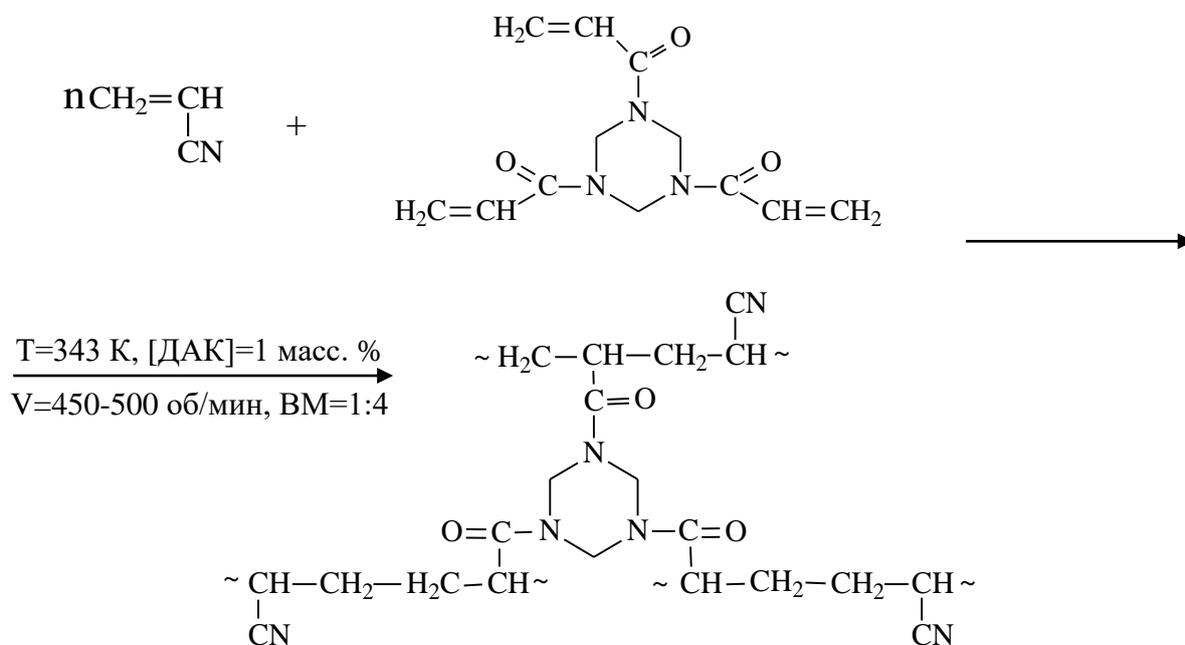
Во второй главе диссертации «**Методы получения и исследования нового гранулированного сорбента на основе акрилонитрила**» представлены физико-химические характеристики исходных реагентов, метод

² Автор благодарит доктору философии по химии (PhD) Холтуруаевой Н.Р. за помощь в синтезе сшивающего агента в рамках данной работы.

синтеза сшитого сополимера акрилонитрила и нового гранулированного сорбента на его основе, исследования их физико-химических свойств.

В третьей главе диссертации «Синтез гранулированного сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилiltrиазином с пористой структурой» приведены результаты направленного синтеза сшитого гранулированного сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилiltrиазином с пористой структурой.

Синтез нового гранулированного сополимера с улучшенными сорбционными свойствами осуществили двухстадийным методом. На первой стадии синтезировали тривинильный мономер – гексагидро-1,3,5-триакрилiltrиазин (ГТТ). Во второй стадии для получения сшитого сополимера с пористой структурой, выполняющую роль несущей матрицы для нового гранулированного сорбента, проводили суспензионную сополимеризацию акрилонитрила (АН) с ГТТ при температуре 343 К в присутствии радикального инициатора – динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК, 1 масс. %) и порообразователя толуола (30 масс. %) в среде насыщенного водного раствора NaCl по следующей схеме:



Исследовано, влияние различных факторов на процесс суспензионной сополимеризации АН с ГТТ. Выявлено, что выход сополимера сильно зависит от исходного состава смеси мономеров и при изменении содержания ГТТ в смеси от 1,0 до 6,0 моль %, наблюдается рост выхода гранулированного сополимера от 25,5 % до 89,9 % соответственно. Это свидетельствует о том, что ГТТ в паре с АН обладает заметно большей реакционной способностью, что, вероятно, связано с наличием трех ненасыщенных связей. Изменением концентрации инициатора в интервале 0,5 - 1,45 масс. % из логарифмической зависимости скорости сополимеризации от концентрации ДАК находили порядок реакции по инициатору, который составляет 0,6, что соответствует закономерностям радикальной гетерогенной полимеризации.

В условиях реакции сополимеризации АН с ГТТ, т.е. при скорости перемешивания реакционной смеси в 450-500 об/мин получены гранулы с преимущественным размером 1,2 мм, что соответствует классу «А».

Для выявления особенностей структурной морфологии синтезированного сополимера получены СЭМ-снимки при различных разрешениях, представленные на рис.1.

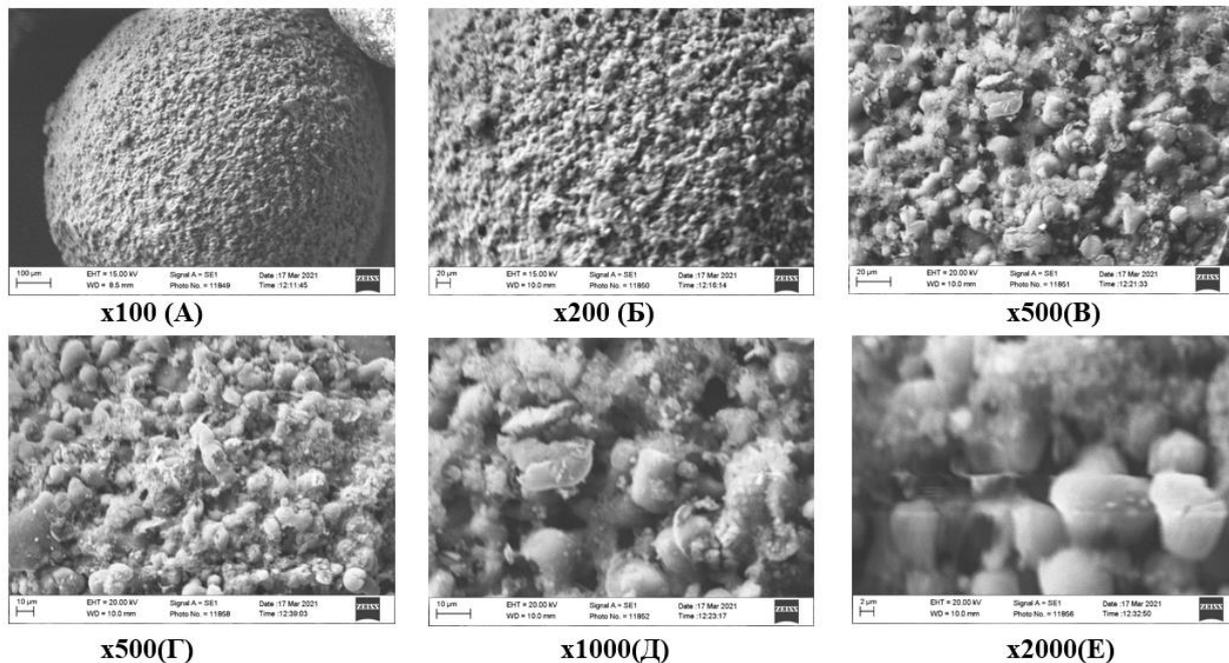


Рис. 1. СЭМ-снимки поверхности гранул сополимера АН – ГТТ при различных увеличениях

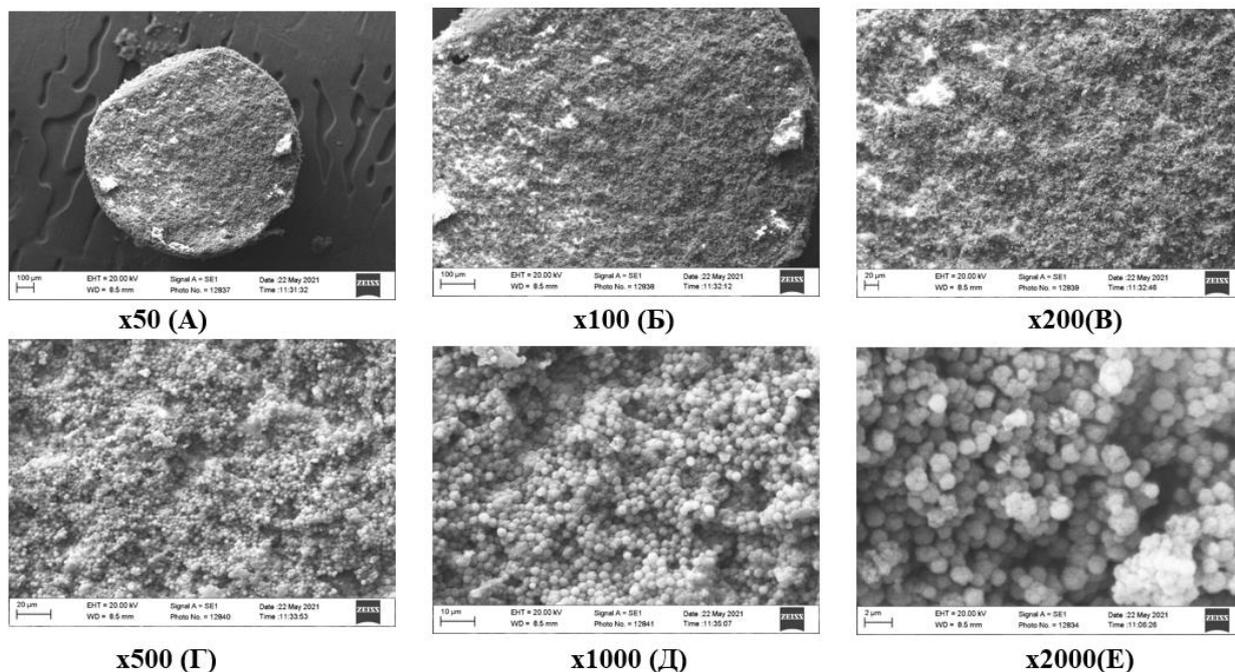


Рис. 2. СЭМ-снимки поперечного среза гранул сополимера АН – ГТТ при различных увеличениях

Как видно из представленных на рис.1 микроснимков, гранула синтезированного сшитого сополимера имеет сферическую форму, а структура ее поверхности явно гетерогенная, рыхлость и пористость которой наблюдается даже при небольших увеличениях. При высоких увеличениях (x500 – 1000) можно заметить множество круглых отверстий (мелких капилляров, крупных пор/каналов) между агрегатами, пронизывающие весь поверхность сополимера. В формировании такой гетерогенной структуры, возможно, вносит наибольший вклад порообразователь – толуол. При исследовании структурной морфологии среза гранулы сополимера, представленного на рис. 2, архитектура проявляется более подробно.

При небольших увеличениях сополимер представляет собой сплошные гранулы, состоящие из микроразмерных глобулярных частиц, связанных между собой общей стенкой, и составляющую общую сложную архитектуру (рис. 2). Следует отметить, что полученный сополимер сохраняет исходную геометрическую форму и высокую механическую прочность (более 98%) после многократной обработки растворителями и высушивания. Данный факт свидетельствует в пользу возможного химического характера образования микроглобулярной архитектуры.

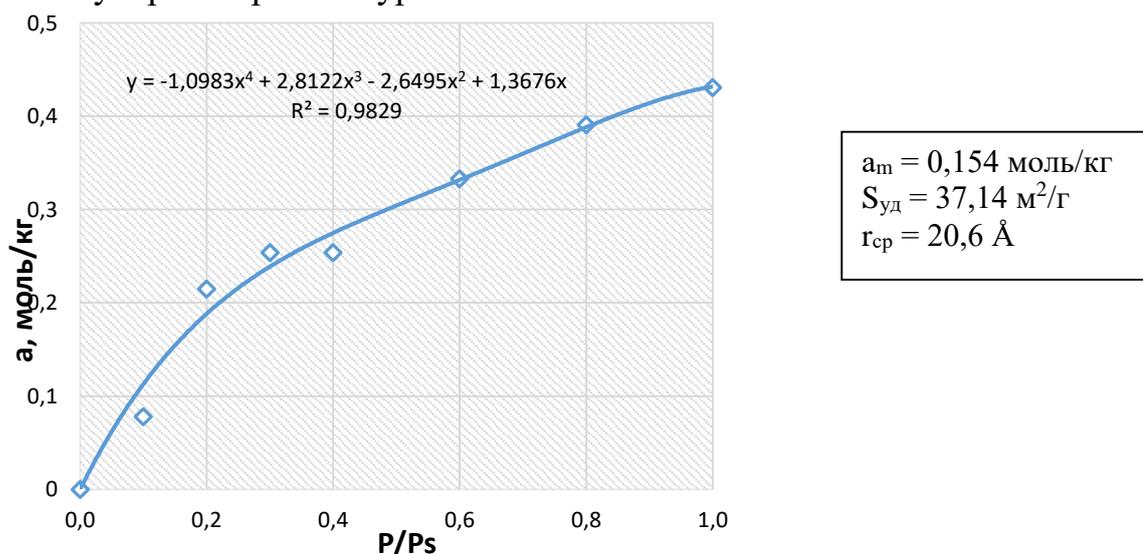


Рис. 3. Изотерма адсорбции паров бензола сополимером АН-ГТТ

Для оценки пористости синтезированного сополимера АН-ГТТ проведено адсорбция паров бензола в изотермических условиях. Результаты расчета поровых характеристик, найденные на основании изотермы адсорбции паров бензола показывают, что полученный сополимер является пористым материалом и имеет высокую удельную поверхность (37,14 м²/г). По среднему размеру пор ($r_{ср} = 20,6\text{Å}$) синтезированный сополимер можно отнести к мезопористым материалам (рис. 3).

На основании результатов набухания синтезированного сополимера в ДМФА, «хорошем» растворителе для ПАН, изучено влияние количества ГТТ на параметров пространственной сетки сополимера АН-ГТТ.

Таблица 1

Параметры сетки сополимера АН–ГТТ в зависимости от содержания сшивающего агента

[ГТТ], моль. %	ρ , г/см ³	q_{2m}	M_c	$n_c \cdot 10^3$	$N_c \cdot 10^{-21}$	$\nu_c \cdot 10^4$	\bar{V}_c
2,5	1,0735	2,33	933	1,08	0,650	1,190	925
3,0	1,0810	2,01	710	1,25	0,842	1,320	712
5,0	1,0878	1,84	647	1,55	0,936	1,600	643

Как видно из данных табл. 1, увеличение количества сшивающего агента в исходной смеси мономеров приводит к уменьшению плотности (ρ) и молекулярной массы активной цепи (M_c), увеличению числа молей (n_c) и концентрации активных цепей в единице объема (N_c) сшитого сополимера, и число молей (ν_c) активных цепей в образце, что, соответственно, оказывает существенное влияние на внутримолекулярную доступность к активным центрам.

Для идентификации полученного сополимера использовали Фурье ИК-спектроскопию. В ИК-спектре сополимера обнаружены следующие частоты поглощения 2240 см⁻¹ – валентные колебания нитрильной группы (ν_{CN}), 1647 см⁻¹ – валентное колебание карбоксила амидной группы ($\nu_{C=O}$), 1445 см⁻¹ – деформационное колебание СН₂ – группы (δ_{CH_2}).

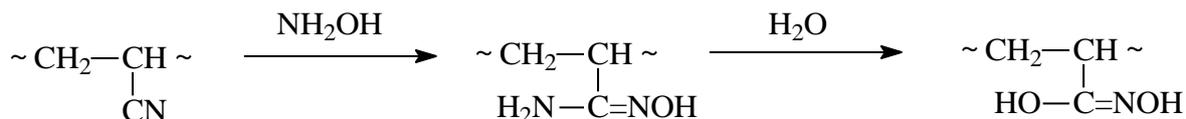
Для изучения термостойкости полученного сополимера АН-ГТТ были проведены дериватографические исследования в диапазоне температур 26-600°С. В ТГ и ДСК кривых выявлено три области потери массы. Первый отрезок соответствует на интервал температур 26,75-303,35°С. Общая потеря массы в данном отрезке составляет 5,59%, которая связана с потерей влажности сополимера. Дальнейшее увеличение температуры системы сопровождается все возрастающим выделением теплоты за счет термоокислительной деструкции и разрывом побочных групп и –С-С- связи основной цепи.

Сильная потеря массы (32,08%) образца наблюдается в интервале температур 308,35 - 440,35°С с максимумом (экзоэффект) при 338,95°С. Такой эффект можно объяснить образованием внутримолекулярной циклизации и выделением некоторых количеств NH₃, HCN.

Следующий экзоэффект (при 468,39°С) наблюдается в третьем интервале температур 440,87 - 601,08°С. В данном интервале потеря массы составляет 7,62 %. Общая потеря в исследованном интервале температур (26-600°С) составляет 45,24%, что свидетельствует о высокой термостойкости синтезированного сополимера в широком диапазоне температур.

В четвертой главе «Синтез гранулированного сорбента на основе сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином» приводятся результаты синтеза нового гранулированного сорбента путем реакции аминотриазина с сшитым сополимером АН с ГТТ под воздействием гидроксилamina.

Ранее Бабаевым Т.М. с сотр. на примере аминолита сополимеров акрилонитрила с дивинилбензолом и N,N'-метилен-бис-акриламидом было показано, что реакция аминирования под воздействием гидроксиламина наиболее полно проходит в слабнокислой среде (pH = 5,5 - 6,5). При этом в системе образуется буферный раствор свободного гидроксиламина и его сернокислой соли. В связи с этим реакцию аминолита сшитого сополимера АН-ГТТ проводили водным раствором гидроксиламина при 369-371К в течение 5 часов в слабнокислой среде (гидроксиламин в виде основания получали неполной нейтрализацией сернокислой соли гидроксиламина раствором карбоната натрия) по следующей схеме:



В целях регулирования процессом аминолита исследовали влияние различных факторов (температуры, продолжительности реакции, концентрации гидроксиламина в реакционной среде) на СОЕ получаемого гранулированного сорбента.

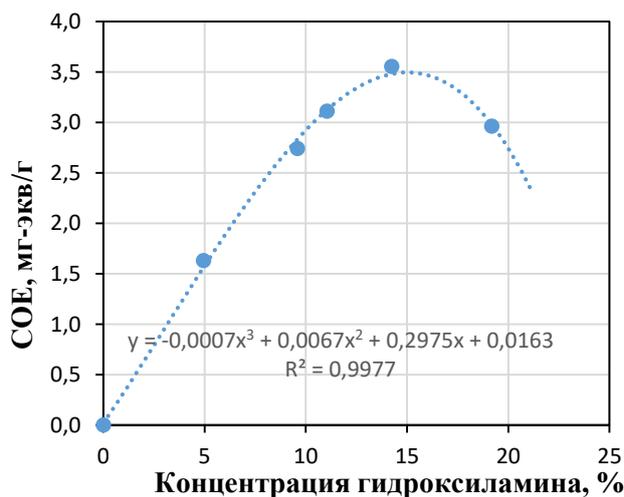


Рис. 4. Зависимость СОЕ сорбента АН-ГТТ-ГА от концентрации гидроксиламина. T=100°C, ВМ=1:100, τ=6 часов.

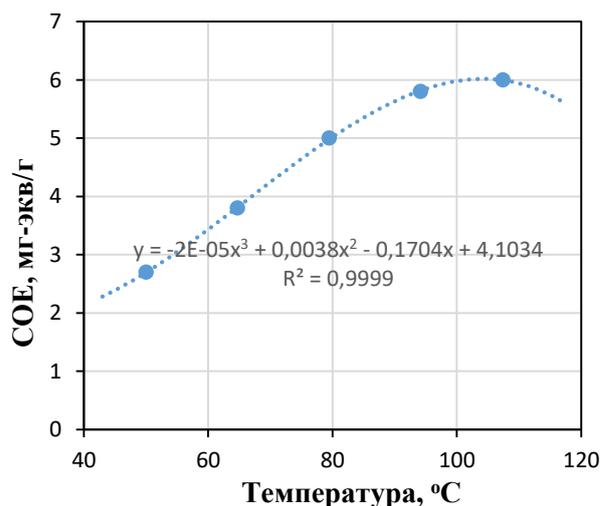


Рис. 5. Влияние температуры на СОЕ сорбента АН-ГТТ-ГА. Модуль ванны 1:100, содержание ГА в реакционной смеси 15 %.

Из рис. 4 видно, что кривая зависимости СОЕ от концентрации ГА проходит через максимум (3,56 мг-экв/г) при 15 масс. %, которое можно объяснить изменением соотношения амидоксимных и гидроксомувокислых групп. С повышением температуры процесса значение СОЕ полученного гранулированного сорбента увеличивается вплоть до 373 К, затем процесс достигает равновесия (рис. 5).

На основании данных изучения влияния различных факторов на СОЕ сорбента установлено, что оптимальными условиями проведения процесса аминолита сшитого сополимера АН-ГТТ под воздействием ГА являются: температура – 373К, продолжительность реакции – 6 часов, концентрация гидроксиламина – 15 масс. %.

Полученный новый гранулированный сорбент характеризовали ИК-спектроскопическим и потенциометрическим исследованиями.

В ИК-спектре модифицированного полимера наблюдается исчезновение частоты поглощения в области $2242,57 \text{ см}^{-1}$, отнесенной к валентным колебаниям нитрильной группы (ν_{CN}) акрилонитрильных звеньев исходного сополимера, обнаруживаются полосы: поглощения валентных колебаний N–H групп ($\nu_{\text{N-H}}$) при $3196,27 \text{ см}^{-1}$; валентных колебаний группы амид II ($\nu_{\text{N-C=O}}$), входящий в состав фрагмента, обусловленный мостикообразователем. Появляются полосы поглощения, ассоциированные оксимными группами: валентные колебания C=N группы ($\nu_{\text{C=N}}$) при $1639,29 \text{ см}^{-1}$; валентные колебания при $2926,16 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$) и деформационные колебания $1451,54 \text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{O-H}}$) O–H группы.

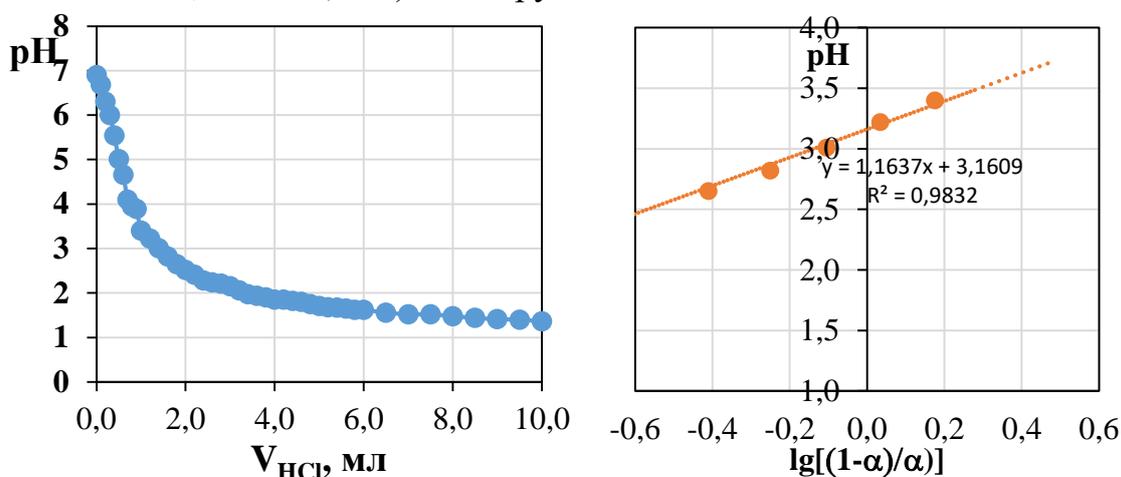


Рис. 6. Кривая титрования сорбента АН-ГТТ-ГА при постоянной ионной силе раствора ($\mu=0,1$), представленные в виде зависимости $\text{pH}=f(V_{\text{HCl}})$ (а) и координатах Грегора (б).

Кажущаяся константа pK_α сорбента, определенная на основании данных потенциометрического титрования, составляет 3,16, (рис. 6), которого можно отнести к анионитам средней основности. Следует отметить, что для получения более надежных данных, потенциометрическое титрование сорбента нужно проводить в неводных средах, поэтому найденное значение pK_α следует считать приближенным.

Для оценки пористой структуры нового гранулированного сорбента изучена изотермическая адсорбция паров бензола. Поровые характеристики, рассчитанные на основании изотерм адсорбции, свидетельствуют о высокой степени пористости гранулированного сорбента (табл.2).

Таблица 2

Поровые характеристики гранулированного сорбента АН-ГТТ-ГА

Форма	a_m , моль/кг	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	r_k , Å
– OH	0,442	106,51	15,0
– Cl	0,406	97,83	15,6

Результаты табл. 2 свидетельствуют о том, что удельная поверхность сорбента практически в 3 раза превышает удельную поверхность сополимера.

Возрастание пористости сорбента, по-видимому, связано с дополнительным разрыхлением структуры сополимера в процессе аминолита, что свидетельствует об образовании гибкой сетчатой структуры при суспензионной полимеризации АН в присутствии ГТТ.

В пятой главе «Исследование сорбционных свойств и возможных областей для применения нового гранулированного сорбента» приводятся результаты исследования физико-химических и сорбционных свойств полученного гранулированного сорбента с целью поиска областей его практического применения.

В связи с этим в качестве модельного раствора выбран водный раствор сульфата меди (II). Взаимодействие ионов меди (II) с гранулированным сорбентом в –ОН форме изучено статистическим методом ($\mu=0,1$, отношение объема раствора к массу сорбента 200:1, размер частиц- 0,4 мм, температура- 293 К, скорость перемешивания реакционной смеси-400 об/мин).

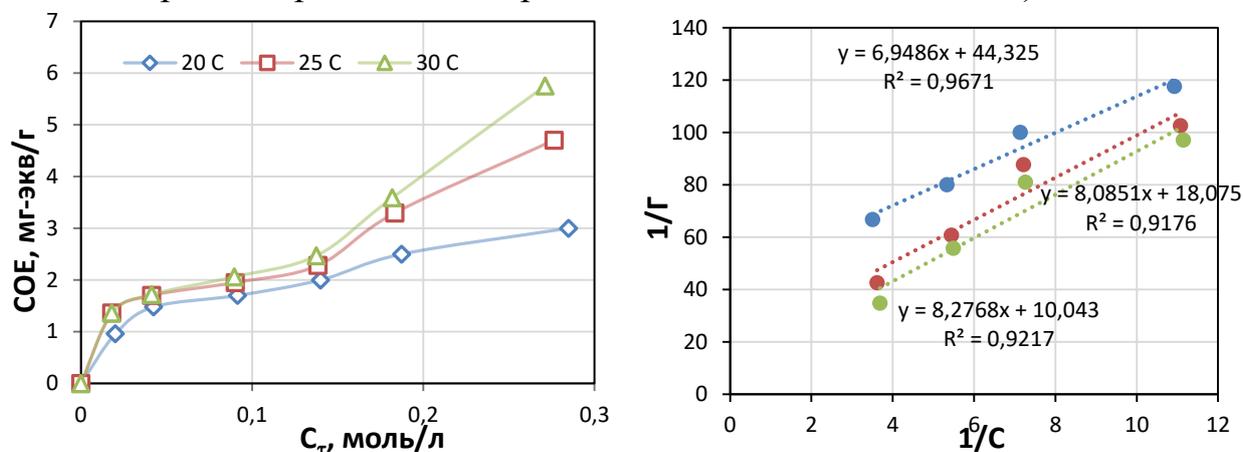


Рис. 7. Изотермы сорбции ионов меди (II) гранулированным сорбентом АН-ГТТ-ГА при различных температурах, представленные в виде зависимостей SOE – C и $1/G$ – $1/C$.

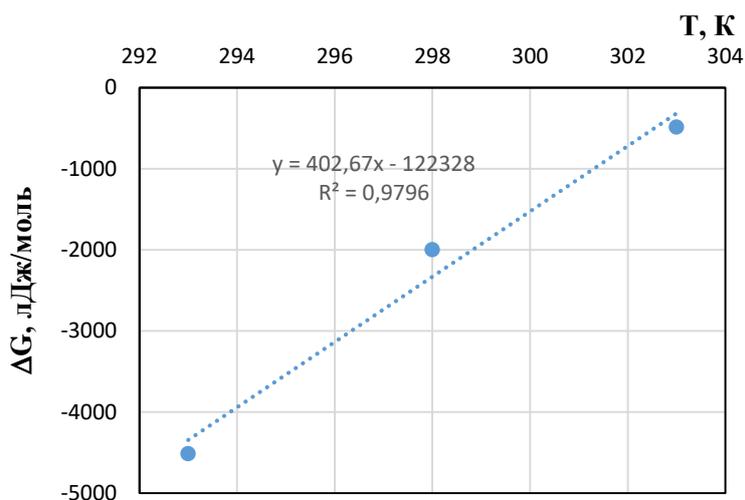


Рис. 8. Зависимость ΔG от температуры для процесса сорбции меди (II) сорбентом АН-ГТТ-ГА.

Для определения термодинамических параметров процесса сорбции ионов меди (II) сорбентом были построены изотермы сорбции при

температурах 293, 298 и 303К. Термодинамические функции процесса сорбции ионов меди (II) сорбентом АН-ГТТ-ГА были определены с использованием графического метода из зависимости констант равновесия от температуры построением графика в координатах $R\ln K - 1/T$ (рис.7) и формулы $\Delta G = -RT\ln K$. При этом с учетом небольшого диапазона изменения температуры можно пренебречь зависимостью энтальпии реакции от температуры. Используя найденное графическим методом значение ΔH , рассчитывали $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$.

В табл. 3 представлены найденные значения изменения термодинамических функций процесса сорбции.

Таблица 3

Термодинамические параметры сорбции ионов меди (II) на сорбенте

T, К	$1/\Gamma_{\infty}$	$K_{рав}$	ΔG , Дж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
293	44,325	6,379	-4513,90	-122,32	-402,10
298	18,075	2,240	-1996,92		-403,80
303	10,043	1,213	-487,20		-402,12

Из представленных в табл. 3 данных видно, что все термодинамические параметры имеют отрицательный знак. Известно, что при отрицательном значении свободной энергии (ΔG) процесс протекает самопроизвольно. Характер энтальпии процесса (ΔH) позволяет предполагать об экзотермичности процесса. Отрицательный знак изменения энтропии процесса (ΔS), по-видимому, объясняется двумя факторами: 1) поскольку процесс носит экзотермический характер, выделением теплоты с точки зрения термодинамики энтропия уменьшается; 2) увеличением степени упорядоченности на фазе сорбента вследствие поглощения ионов меди (II).

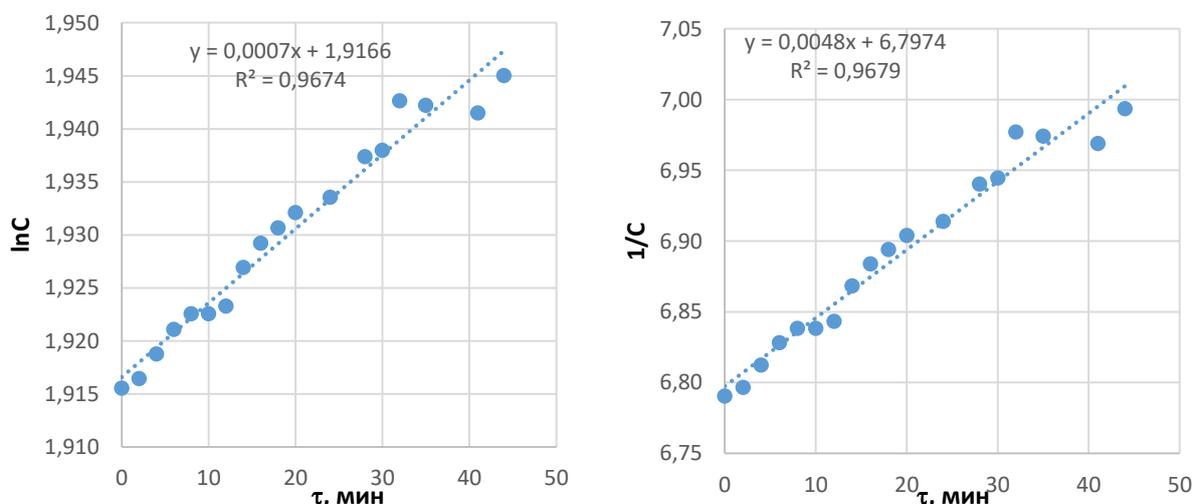


Рис. 9. Кинетические кривые в виде зависимостях

$\ln C - \tau$ (а) и $1/C - \tau$ (б).

При исследовании кинетики процесса выявлено, что сорбция ионов меди (II) гранулированным сорбентом протекает по сложному механизму (рис. 9).

Механизм взаимодействия ионов меди (II) с сорбентом АН-ГТТ-ГА носит действительно сложный характер, т.к. кривые плохо коррелируют с зависимостями $\ln C - \tau$ и $1/C - \tau$, представляющие собой прямые линии при протекании реакции по первому и второму порядку соответственно.

Для более подробного изучения процесса сорбции ионов меди (II) сорбентом АН-ГТТ-ГА было проведено потенциометрическое титрование гранулированного сорбента в –ОН форме 0,1 н. водным раствором НСl в присутствии и отсутствии ионов меди (II) (рис.10).

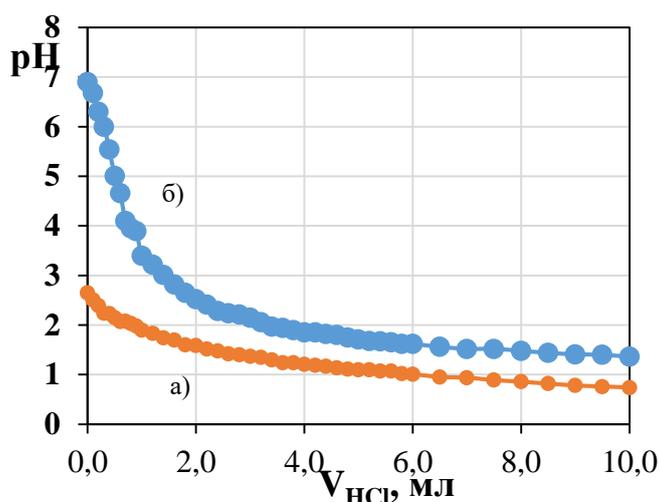


Рис.10. Кривые зависимости pH раствора от количества добавленной 0,1н водного раствора HCl: в отсутствие (а) и присутствии (б) ионов меди (II).

Как видно из данных рис.10, кривые потенциометрического титрования в присутствии и отсутствии («холостой опыт») ионов меди (II) сильно различаются. Можно полагать, что комплекс сорбента с ионами меди (II) очень устойчив даже в сильноокислотной среде.

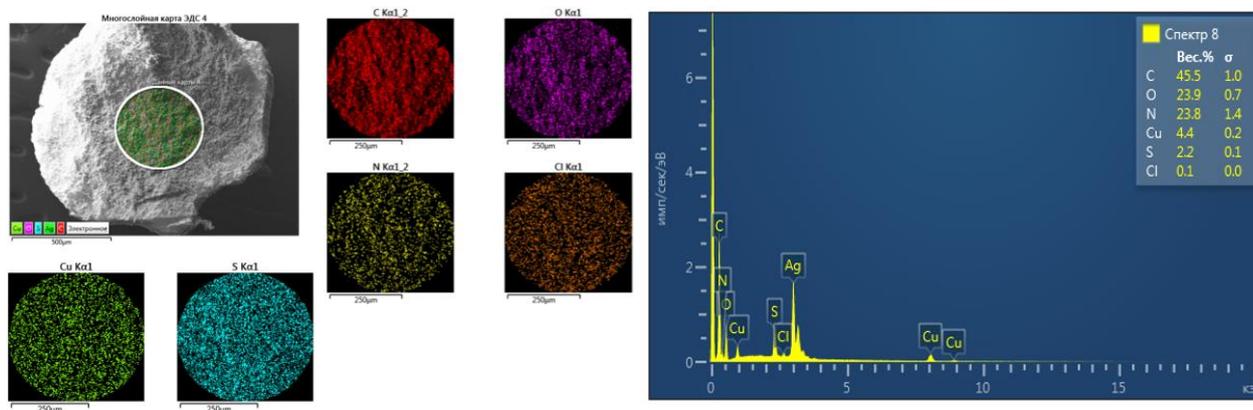


Рис.11. Карты распределения элементов и энергодисперсионный спектр поперечного среза гранулы сорбента после сорбции ионов меди (II).

Равномерное распределение ионов меди (II) на поперечном срезе гранул сорбента свидетельствует в пользу высокой степени завершенности реакции аминолитизации, протекавшего с образованием оксимных групп. Появление пика, относящегося атому серы, доказывает факт участия сульфат-ионов ($-SO_4^{2-}$) в образовании комплексных структур в процессе сорбции ионов меди (II) из водного раствора сульфата меди (II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получен новый гранулированный сополимер АН-ГТТ с пористой структурой, предназначенный к целенаправленному использованию в качестве несущей матрицы для функционально активного полимера с ионообменными и комплексообразующими свойствами. Современными методами исследования показаны структурно-морфологические свойства полученного нового гранулированного сополимера АН с ГТТ с пористой структурой.

2. При помощи аминолитизации сшитый сополимер АН-ГТТ переведен на гранулированный сорбент и в результате исследования оптимальных условий процесса данного процесса показана возможность получения полиэлектролита средней силы.

3. Исследованием структурно-морфологических особенностей нового гранулированного сорбента выявлено, что структура поверхности гранулы сорбента явно гетерогенная с множеством агрегатов, пронизывающих всю поверхность сорбента. При этом гранула сорбента АН-ГТТ-ГА состоит из связанных между собой микроразмерных глобулярных частиц. Полученный гранулированный сорбент представляет собой пористый материал с высокой удельной поверхностью ($S_{уд}=106,51 \text{ м}^2/\text{г}$) и средним значением пор $\sim 15 \text{ \AA}$.

4. Изучением сорбции ионов меди (II) из модельного раствора показана высокая комплексообразующая способность нового гранулированного сорбента. Примечательно, что все термодинамические параметры имеют отрицательный знак, что свидетельствует о самопроизвольности и экзотермичности процесса.

5. Исследование кинетических особенностей показали, что процесс сорбции ионов меди (II) протекает по сложному механизму. Потенциометрическое титрование в отсутствие и присутствии ионов меди (II) сорбента АН-ГТТ-ГА свидетельствует о довольно высокой устойчивости полученного металло-полимерного комплекса.

6. Исследованием структурно-морфологических свойств комплекса ионов меди (II) с новым гранулированным сорбентом с помощью СЭМ и ЭДС анализа выявлено различие количественного элементного состава на поверхности гранулы сорбента. Равномерное распределение ионов меди на поперечном срезе гранул сорбента свидетельствует в пользу высокой степени завершенности реакции аминолитизации, протекавшего с образованием оксимных групп. Выявлению способности сорбента АН-ГТТ-ГА по железу (III) и ионов молибдата и с целью предотвращения коррозии рекомендован для очистки природного газа метана от примесей H_2S и CO_2 .

**THE ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL BASED ON THE SCIENTIFIC
COUNCIL FOR AWARDED SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF
UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

AZIZOVA KHOLIDA

**SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF A NEW
GRANULAR SORBENT BASED ON ACRYLONITRILE**

02.00.06 – High molecular compounds

02.00.04 – Physical chemistry

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

Tashkent - 2022

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2021.4.PhD/K382.

The dissertation was carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is available online ik-kimyo.nuu.uz and on the website of "ZiyoNET" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisors:	Babaev Tuygun Doctor of Chemical Sciences, Professor
	Kattaev Nuritdin Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor
Official opponents:	Rafikov Adxam Doctor of Chemical Sciences, Professor
	Ruzimuradov Olim Doctor of Chemical Sciences, Professor
Leading organization:	Tashkent Institute of Chemical Technology

Defense of the dissertation will on «29» 06 2022 at «14⁰⁰» at a meeting of the one-time Scientific Council at Scientific Council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Chemical faculty of the National University of Uzbekistan. Ph.: (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 № 56 (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «16» 06 2022 year Protocol at the register № 15 dated «16» 06 2022 year



Z. Smanova
Chairman of the one-time Scientific Council on awarding scientific degrees,
doctor of Chemical sciences, Professor

D. Gafurova
Scientific Secretary of the one-time Scientific Council
on awarding scientific degrees,
doctor of Chemical sciences, Professor

M. Mukhamediev
Chairman of scientific seminar at one-time Scientific
Council on awarding of scientific degrees,
doctor of Chemical sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of research work is the synthesis of a new granular sorbent by aminolysis of a cross-linked copolymer of acrylonitrile with hexahydro-1,3,5-triacrylyl triazine by hydroxylamine and the determination of their physicochemical properties.

The objects of research works are hexahydro-1,3,5-triacrylyl triazine, a cross-linked copolymer of acrylonitrile with hexahydro-1,3,5-triacrylyl triazine, and a new granular sorbent based on acrylonitrile.

Scientific novelty of the research work is follows:

for the first time, a new cross-linked copolymer of acrylonitrile with hexahydro-1,3,5-triacrylyl triazine was synthesized by the method of suspension copolymerization;

for the first time a new granular sorbent was synthesized by aminolysis of a cross-linked copolymer of acrylonitrile with hexahydro-1,3,5-triacrylyl triazine under the influence of hydroxylamine;

features of the structural morphology and physicochemical properties of the synthesized new crosslinked copolymer and granular sorbent were revealed;

the kinetic and thermodynamic parameters of the process of sorption of Cu (II) ions from an aqueous solution with the participation of a new granular sorbent were established;

Implementation of the research results. Based on scientific results on the synthesis of a new granular sorbent with ion-exchange and complex-forming properties:

a new granular sorbent has been introduced into the practice of cleaning acidic compounds of hydrogen sulfide and carbon dioxide from natural gas by Mubarek gas processing plant LLC (certificate of Mubarek gas processing plant LLC dated December 2, 2021 No. 992/GK-12). As a result of using a new granular sorbent at a space velocity of 1000 h^{-1} , a degree of purity of methane is up to 99.998%, containing 0.19% vol. H_2S and 4.1% vol. CO_2 ;

a new granular sorbent has been put into the practice for the separation of iron and molybdate ions from technological solutions of the Almalyk Mining and Metallurgical Combine (AGMK JSC) (certificate of Almalyk MMC JSC dated March 2, 2022 № AA-001772). As a result, 100% extraction of iron and molybdate ions from the process solution was achieved.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists of introduction, five chapters, conclusions, list of using literature and appendice. The volume of dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Синтез и исследование физико-химических свойств нового гранулированного сорбента на основе акрилонитрила // *Universum: химия и биология*. – Москва, 2021. – № 12 (90). – С. 76-80 (02.00.00. № 2).

2. Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Исследование взаимодействия ионов меди с новым комплексообразующим анионитом // *Universum: химия и биология*. – Москва, 2021. – № 12 (90). – С. 80-84 (02.00.00. № 2).

3. Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Синтез и структурная морфология сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилитриазинном // *Композиционные материалы*. – Ташкент, 2021. – № 2. – С. 72-76 (02.00.00. № 4).

4. Azizova Kh.M., Kattaev N.T., Babaev T.M. Synthesis and structural morphology of a cross-linked copolymer of acrylonitrile with hexahydro-1,3,5-triacrylyl triazine // *ACTA NUUz*. – Tashkent, 2021. – 3/1/1. – P. 202-206 (02.00.00. № 12).

II бўлим (II часть; II part)

5. Азизова Х.М., Рустамова Д.Х., Бабаев Т.М. Физик тадқиқотлар асосида гранулар акрилонитрил сополимерларини хоссаларини ўрганиш / «Металлорганик юқори молекуляр бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари» мавзусидаги Халқаро илмий-амалий онлайн-конференцияси. – Тошкент, 2021. – Б. 55-56.

6. Азизова Х.М., Р.А. Мустафаева, Т.М.Бабаев. Акрилонитрил асосида олинган чокланган сополимернинг физик хоссаларини тадқиқ қилиш / «Металлорганик юқори молекуляр бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари» мавзусидаги Халқаро илмий-амалий онлайн-конференцияси. – Тошкент, 2021. – Б. 58-59.

7. Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Новые гранулированные сорбенты для сорбции ионов меди (II) синтез, структурная морфология и свойства / *Международная научно-техническая конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение»*. – Ташкент, 2021. – С. 159-161.

8. Азизова Х.М., Мустафаева Р.А., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Акрилонитрил асосида олинган янги мунчоқсимон сополимернинг физик-кимёвий хоссалари / «Ишлаб чиқаришнинг техник, муҳандислик ва технологик муаммолари инновацион ечимлари» мавзусидаги Халқаро миқёсидаги илмий-техник анжумани. – Жиззах, 2021. – Б. 772-774.

9. Азизова Х.М., Холтураева Н.Р., Бабаев Т.М. Синтез сшивающего агента 1,3,5-триакрилилтриазина / Материалы научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и молодых ученых «Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах». – Ташкент, 2020. – С. 78-79.

10. Азизова Х.М., Бабаев Т.М. О сетчатой структуре сополимеров акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином / Материалы Республиканской 18-междисциплинарной дистанционной онлайн конференции на тему «Научно-практические исследования в Узбекистане». – Ташкент, 2020. – С. 12-14.

11. Азизова Х.М., Холтураева Н.Р., Бабаев Т.М. Химическая модификация сшитых сополимеров акрилонитрила гидроксиламином / Республиканская научно-практическая конференции «Актуальные проблемы химии». – Ташкент, 2021. – С. 129-131.

12. Азизова Х.М., Бабаев Т.М. Химическая модификация сополимера акрилонитрила / Республиканская научно-техническая конференции «Инновационные технологии на основе местного сырья и вторичных ресурсов». – Ургенч, 2021. – С. 216-217.

13. Азизова Х.М., Катгаев Н.Т., Бабаев Т.М. Акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан сополимерини кимёвий модификациялаш / «Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. – Қарши, 2021. – Б. 145-146.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 15.06.2022
Бичими: 60x84 ^{1/16} «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи 2,75. Адади 100. Буюртма: № 123
Тел: (99) 832 99 79; (99) 817 44 54
Гувоҳнома reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.
Манзил: Тошкент ш., Яккасарой тумани, Кушбеги кўчаси, 6 уй.