

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ОСТОНОВ ФИРУЗ ИСТАМ ЎҒЛИ

**КРЕМНИЗОЛ ВА (ОЛИГО) ПОЛИМЕРЛАР АСОСИДА
ГИБРИД КОМПОЗИТЛАРНИНГ ОЛИНИШИ,
ХОССАЛАРИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент - 2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Остонов Фируз Истам ўғли

Кремнизол ва (олиго) полимерлар асосида гибрид композитларнинг
олиниши, хоссалари ва технологияси..... 3

Остонов Фируз Истам угли

Получение, свойства и технология гибридных композитов на основе
кремнезоля и (олиго)полимеров..... 21

Ostonov Firuz Istam ugli

Obtaining, properties and technology of hybrid composites based on kremnizol
and (oligo)polymers..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ОСТОНОВ ФИРУЗ ИСТАМ ЎҒЛИ

**КРЕМНИЗОЛ ВА (ОЛИГО) ПОЛИМЕРЛАР АСОСИДА
ГИБРИД КОМПОЗИТЛАРНИНГ ОЛИНИШИ,
ХОССАЛАРИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент - 2023

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.2.PhD/Т2783 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Бухоро муҳандислик технология институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (<http://www.tkti.uz>) ҳамда «Ziyouet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyouet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Ахмедов Воҳид Ниҳомович
техника фанлари номзоди, профессор

Расмий оппонентлар:

Адилов Равшан Иркинович
техника фанлари доктори, профессор

Ўринов Улугбек Комилжонович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон Миллий Университети

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.T.04.01 рақамли Илмий Кенгашнинг «18» 03 2023 йил соат «9:00» даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент ш., Шайхонтохур тумани, А.Навоний кўчаси, 32-уй. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871) 244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz). Тошкент кимё-технология институти Маъмурий биноси, 2-кават, анжуманлар ҳади).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (431 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100011, Тошкент ш., Шайхонтохур тумани, А.Навоний кўч.32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Диссертация автореферати 2023 йил «14» 02 кунин таркатилди.
(2023 йил «14» 02 даги №506 рақамли реестр баённомаси).




С.М. Туробжонов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Х.И. Кадилов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор


Г. Раҳмонбердиев
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертация аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда турли хил кимёвий хоссага эга бўлган моддалар иштирокида импорт ўрнини босувчи композицион материаллар ишлаб чиқариш саноатида юқори даражада ўсиш кузатилмоқда. Бугунги кунда таркибий жиҳатдан термик барқарорлиги паст бўлган кимёвий моддаларнинг аралашмалари асосида композицион материаллар олиш технологиясидан фойдаланиб келинмоқда. Шунга кўра, термик барқарорлиги, радиацион ва механик чидамлилиги юқори бўлган органик ҳамда ноорганик гибрид ионитларни синтезлаш асосида композицион материаллар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда коллоид кремнизол ва органик бирикмалардан фойдаланиб, зол-гел усули асосида кремний диоксидли материаллар ҳамда органо-ноорганик композитлар яратиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Шунга кўра таркибий жиҳатдан механик, магнит, оптик-электрон хоссага эга бўлган материалларнинг механик мустаҳкамлигини ва термик барқарорлигини ошириш имконини берувчи кремнизол ва (олиго) полимерларни синтез қилиш асосида ионитлар ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ва синовдан ўтказишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда биокимё, тўқимачилик, кимё ва нефт-газ саноати корхоналарини модернизация қилиш, хомашёларнинг янги заҳираларини яратиш, улар асосида импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологияларини ривожлантириш, хусусан рақобатбардош ионитлар синтез қилиш ҳамда сув тайёрлаш жараёнларида қўллаш бўйича муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «ишлаб чиқариш соҳаларини ривожлантириш, саноатни модернизация ва диверсификация қилиш, амалиётга кам сарфли энергия тежамкор усулларни қўллаш, импорт ўрнини алмаштирувчи рақобатбардош ва экспорт боб маҳсулотларни тайёрлаш»¹ бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Ушбу вазифалардан келиб чиқиб, кремнизол ва (олиго) полимерларни синтез қилиш, реакция боришининг муқобил шароитларини аниқлаш асосида гибрид композитлар ишлаб чиқиш муҳим илмий-амалий аҳамият касб этади.

Ушбу диссертация тадқиқоти, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сонли «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури» тўғрисида»ги, 2018 йил 12 январдаги ПҚ-24-сон «Илмий-инновацион ишланма ва технологияларни ишлаб чиқаришга тадбиқ этишнинг самарали механизмларини яратиш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги фармон ва қарорлари

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистон тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги фармони

ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишини устувор йўналишларга мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VIII. “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Ацетилен асосида азот сақлаган винил ҳосилалар синтези бўйича дунё олимларидан: Б.А.Трофимов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, Л.Б.Фишер, И.Л.Котляревский, А.А.Петров, Б.Гусев, А.В.Шелкунов, Пару Рам Пао, Л.Панивника, Ёко Ямамото, Биао Жианг кабилар ўз хиссасини қўшишган. Мазкур тадқиқот йўналиши бўйича ўзбек олимларидан: А.Г.Махсумов, К.М.Ахмеров, Т.С.Сирлибоев, Д.Юсупов, А.Икромов, Б.Ф.Мухиддинов, С.Э.Нурмонов, Р.Назирова, Ф.А.Магруппов, А.Рахмонбердиев, А.Т.Жалилов, Д.Юсупов, С.М.Туробжонов ва бошқалар илмий изланишлар олиб борган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Бухоро муҳандислик-технология институти илмий тадқиқот ишлари режасининг ПЗ-37-22- рақамли «Антибактериал композиция учун таркиб ишлаб чиқиш ва технологиясини яратиш» (2021-2022 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади коллоид кремнизол ҳамда таркибида азот сақловчи гетероциклик композит бирикмалар асосида гибрид ионитларни синтез қилиш ва технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

винилморфолин, метилметакрилат (ММА) ҳамда акрил кислота асосидаги сополимерларни синтез қилиш;

зол-гел усулини қўллаш орқали коллоид кремнизол ҳамда азот сақловчи гетероциклик бирикмаларнинг винил ҳосилалари иштирокида гибрид композитларни олиш;

замонавий тадқиқот усулларини қўллаш асосида гибрид композитларнинг таркиби ва тузилишини тадқиқ қилиш;

олинган композитларнинг металл ионларига нисбатан сорбцион фаоллигини тадқиқ қилиш;

органно-ноорганик гибрид композитни олиш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг объекти сифатида ацетилен, морфолин, метилметакрилат, акрил кислотаси, пиридин, пиримидин ҳамда коллоид кремнизол олинган.

Тадқиқотнинг предмети кремнизол ва олиго полимерлар асосида гибрид композитлар олиш жараёнининг оптимал параметрлари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Физик кимёвий тадқиқот усуллари ИК-спектроскопия, титриметрик, квант-кимёвий (РМЗ, МНДО-3) ярим эмпирик усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

винилморфолин ва бошқа гетероциклик бирикмаларнинг винил ҳосилаларини диметилформаид эритмасида ММА, АК билан радикал каталитик сополимерланиши натижасида олинган сополимерлар ва коллоид кремнизол асосида янги гибрид композитларни олиш жараёни асосланган;

органик сополимерлар билан уч ўлчамли кремний диоксиднинг мустаҳкам боғланганлиги композитларнинг юқори термик ва кимёвий барқарорлигини таъминлаши аниқланган;

гибрид композитларнинг таркибида сорбцион марказлар мавжудлиги асосланган;

винилморфолин-ММА ва винилморфолин-АК сополимери асосидаги композитларнинг металл ионларини сорбциялаш жараёни ҳарорат ўзгаришига боғлиқлиги асосланган;

синтез қилинган азот сақловчи сополимерлар ва коллоид кремнизол асосидаги гибрид протон ўтказувчи ионитларнинг олиниш технологияси амалий асосланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

морфолин, пиридин ва пиримидин ацетилен билан атмосфера босимида виниллаш натижасида винил ҳосилалари синтезининг муқобил режимлари ишлаб чиқилган;

синтез қилинган винил ҳосилаларининг метилметакрилат ҳамда акрил кислота билан ҳосил қилган сополимери кремнизол билан ишлов берилиб сорбцион марказларга эга гибрид ионитлар олинган;

статик ва динамик режимларда металл ионларини танлаб сорбцияловчи ионитлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотнинг хулосалари ва тавсияларнинг асосланганлиги, замонавий текшириш усуллари орқали (ИК-спектроскопия, электрон микроскопия, термомеханик анализ) шунингдек ушбу йўналишдаги бошқа тадқиқот натижаларини ўзаро солиштириш ва ишлаб чиқаришда қўлланилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти винилморфолин ва метилметакрилат (ММА), акрил кислота асосидаги сополимерлар синтез қилишнинг мақбул шароитини аниқлаш, коллоид кремнизол ва азот сақловчи гетероциклик бирикмаларнинг винил ҳосилалари иштирокида зол-гел синтез усули орқали гибрид композитларни яратиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти синтез қилинган композитлар кислотали эритмаларда металлларнинг ионларига нисбатан юқори сорбцион фаолликга эгаллиги, металл бўйича статик сорбцион ютиш коэффициенти ва механик мустаҳкамлиги юқорилиги, технологик эритмалардан ионларни ажратиб олувчи материаллар сифатида хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Зол-гел усули билан янги гибрид ионитларни синтез қилиш бўйича амалга оширилган илмий натижалар асосида:

олинган орғано-ноорғаник гибрид ионитнинг кристалл шаклли намунаси «Навоий кон-металлургия комбинати давлат корхонаси марказий илмий

тадқиқот лабораторияси»да амалиётга жорий қилинган («Навоий кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2022 йил 12 сентябридаги 23.01-01-04/586-сон маълумотномаси). Натижада, олинган ионитларнинг мис, алюминий, никел каби ионларни сорбцион ютиш қобилиятини 1,24 мартага яхшилаш имконини берган;

юқори мустаҳкамликка эга бўлган донатор гибрид композит «Навоий кон-металлургия комбинати давлат корхонаси марказий илмий тадқиқот лабораторияси»да амалиётга жорий қилинган («Навоий кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2022 йил 12 сентябридаги 23.01-01-04/586-сон маълумотномаси). Натижада, таркибидаги кремний оксиди ҳисобига ионитнинг механик мустаҳкамлигини 1,22 мартага ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 3 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий конференцияларда муҳокама қилинган ва апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича 11 та илмий иш, жумладан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан тавсия этилган илмий журналларда 4 та илмий мақола, 2 таси хорижий журналларда 2 таси республика илмий журналларида чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, шартли белгилар ва атамалар рўйхати ҳамда иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 111 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

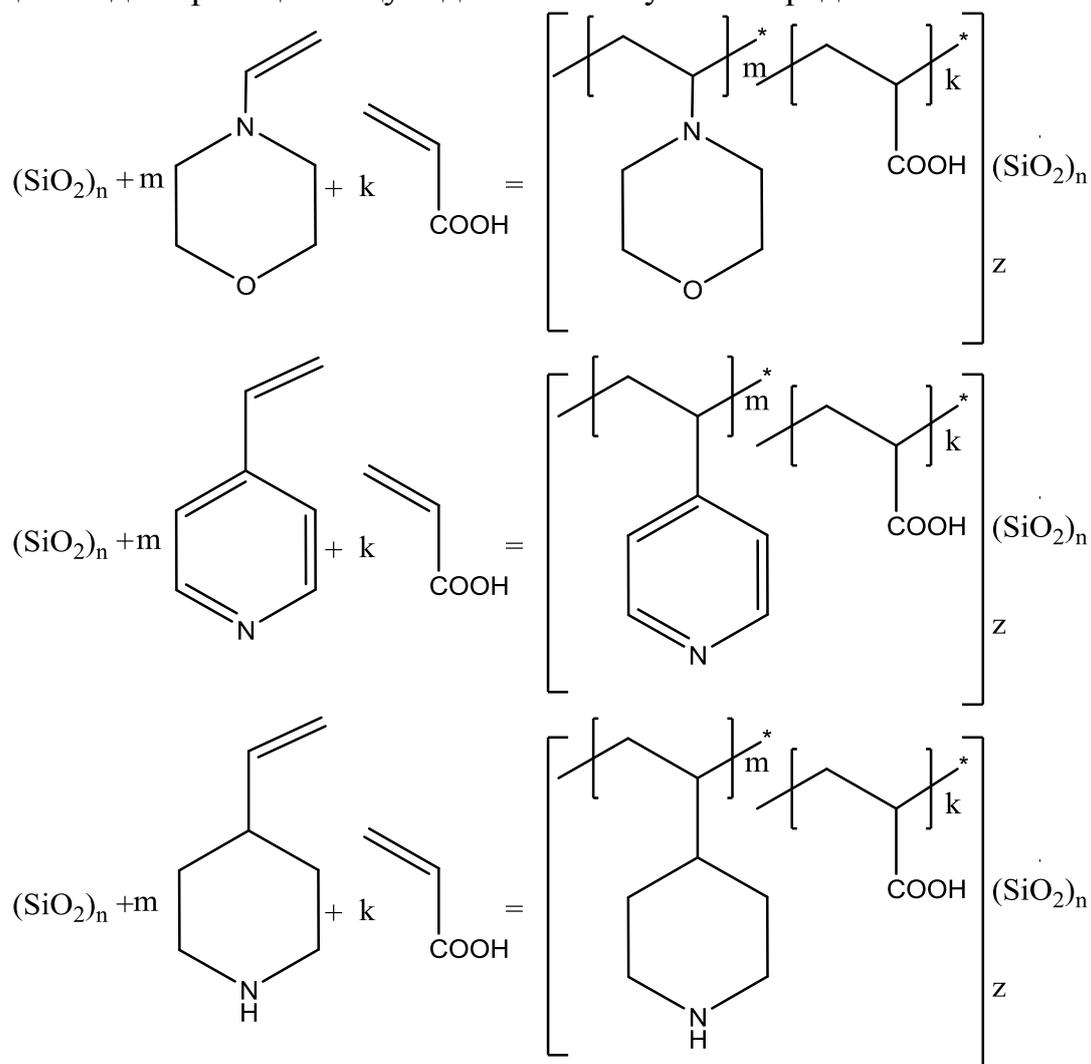
Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган. Тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Кремнизол ва у асосидаги тадқиқотларнинг ривожланиш истиқболлари ва замонавий ҳолати»** деб номланган биринчи бобида, кремнизол ва силикатлар кимёсининг ривожланиш тенденциялари, самарали ионитларнинг яратилиш соҳасидаги тадқиқотларнинг ривожланиш истиқболлари ва замонавий ҳолати таҳлил қилиниб, натижада мазкур тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари ифодаланган.

Диссертациянинг **«Кремнизол асосидаги органик ионитларнинг синтези ва тадқиқот усуллари»** деб номланган иккинчи бобида тадқиқот объектини танлаш, реагентларни таёрлаш услубиёти, синтезни амалга ошириш тартиби ва синтез қилинган ионитларни механик, сорбцион ва кимёвий тадқиқ қилиш методлари бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Олинган натижалар ва уларнинг муҳокамаси»** деб номланган учинчи боби тўрт қисмдан иборат. Азот сақловчи гетероциклик

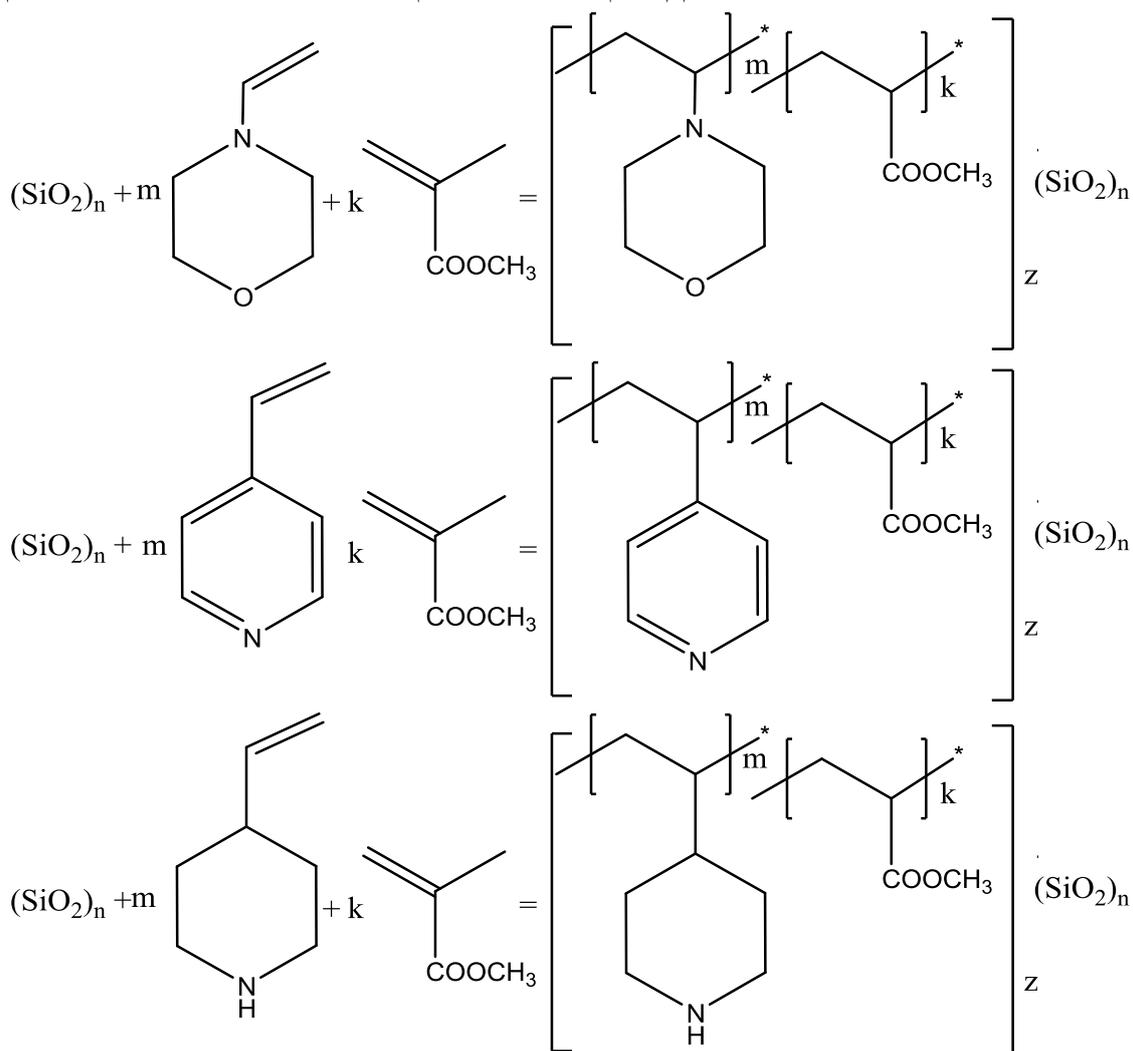
бирикмалар асосидаги сополимерлар синтези ва уларнинг хоссалари тадқиқида азот сақловчи гетероциклик бирикмалар винил эфирлари билан АКнинг сополимерланиши диметилформаид (ДМФА) эритмасида динитрил азобисизомой кислота (ДАК) иштирокида 60°C ҳароратда 6 соат давомида амалга оширилди. Спирт, ДМФА, ДМСО, тетрагидрофуранда (ТГФ) эрийдиган оқ рангли кукунсимон маҳсулотлар олинди. Радикал сополимерланиш винил гуруҳи бўйича бориши аниқланди. Винилморфолин, винилпиридин, винилпеперидиннинг акрил кислота иштирокида коллоид кремнизол матрицалигидаги реакцияси куйидаги схема бўйича боради.



Винилморфолин, винилпиридин, винилпеперидиннинг метилметакрилат иштирокида коллоид кремнизол матрицалигидаги реакцияси эса куйидаги схема бўйича боради. Дастилабки реакцияга киришувчи компонентларнинг миқдорларини олинган маҳсулот унуми, қовушқоқлиги ва молекуляр массаларига таъсири ўрганилди. Бунда реакцияга киришувчи компонентларнинг миқдори 1:9 дан 9:1 гача оралиқда ўзгартирилди.

Юқорида айтиб ўтилганидек, инициатор сифатида ДАКдан фойдаланиб реакция 60 С ҳароратда олиб борилди. Жараёнда реакцияга киришувчи моддаларнинг дастилабки нисбатига мувофиқ реакция параметрларининг (унум, қовушқоқлик, молекуляр масса) ўзгариши ўрганилиб, натижалар олинди.

Криоскопик усулда сополимерлар молекуляр массаларининг катталиклари 110 000 дан 300 000 гача ташкил қилиши аниқланди.



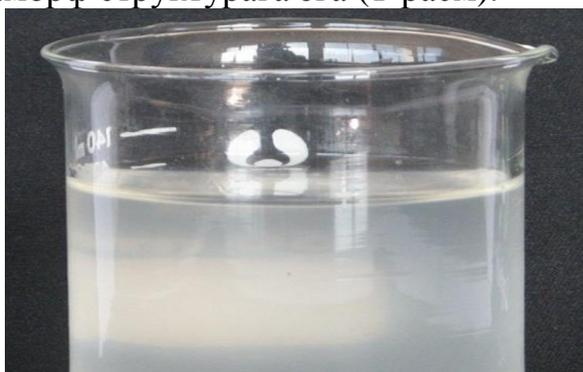
Дастлабки аралашмада карбонил сақловчи винил мономернинг улуши ортиши билан сополимерларнинг молекуляр массалари кўпайишига сабаб бўлади. Бу эса ўз навбатида винил гуруҳнинг полимерланишга мойиллиги юқорилиги билан изоҳланади. Зол-гел усули билан қайд этиб ўтилган система сополимерлари ва кремнизол асосида янги гибрид композитлар синтез қилинди. Композитларнинг юқори термик ва кимёвий барқарорлик хоссасини органик сополимерлар ёрдамида мустаҳкам боғланган уч ўлчамли кремний диоксид таъминлайди. Қайд этиб ўтилган система сополимерлари асосидаги композитларнинг оралиқ металл ионларини адсорбциялаши аниқланди. Адсорбцияланиш, композитлар таркибидаги сополимерларнинг кимёвий фаол гуруҳлари иштирокида оралиқ металл ионларининг комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига содир бўлади.

Сополимерланиш жараёнида кремнизол иштирокининг тадқиқи. Зол-гел синтез – гибрид органик-ноорганик композитларни олиш усулларида биридир. Бу усул билан гибрид композитларнинг олиниши янги ва жадал суръатларда ривожланаётган йўналишлардан ҳисобланади. Зол-гел синтезнинг маҳсулотлари юқори термобарқарорлиги ва механик мустаҳкамлиги билан ажралиб туради. Бойитиш жараёнларида, табиий ва оқава сувларни тозалашда,

аналитик амалиётда кенг қўлланилади. Бундай ёндашувнинг қўлланилиши синтез қилинадиган моддалар таркибига функционал, шу жумладан термодинамик мос келмайдиган, бирикмаларнинг деярли чексиз ассортиментини киритиш имконини беради.

Композицион материаллар матрица ва тайёр органик сополимерни аралаштириш йўли билан шакллантирилди. Гибрид композитларни синтез қилишнинг бундай усулида органик мономерни полимерлаш босқичидан воз кечилади ва материал бир жинслигининг юқори даражасига эришилади.

Олинган маҳсулот куйи молекуляр модда бўлиб, глобуляр шаклдаги заррачаларининг ўлчами 37-74 нм, солиштирма сирти 175 м²/г га тенг бўлган аморф структурага эга (1-расм).



А



Б

1-расм. А- коллоид кремниолнинг тасвири .Б-синтез қилинган ионитнинг тасвири

Олинган композит материаллар қаттиқ кукунсимон моддалар бўлиб, сувда, ноорганик кислоталар эритмаларида ва органик эритувчиларда эримади, термик барқарор (1-жадвал).

1-жадвал

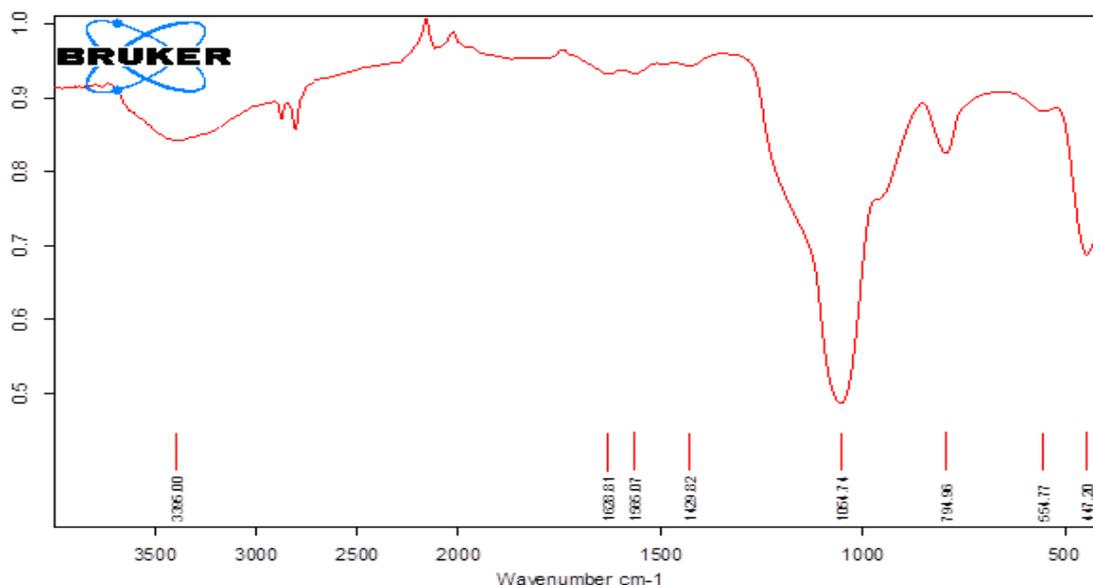
Азот сақловчи полибирикмалар асосидаги композитларнинг хусусиятлари

Композит	Микдори, % масс.		SiO ₂ микдори, % масс.	Унум, %	T _{пар.} , °C	T _{шиша.} , °C
	N	Si				
Винилморфолин- АК-КК	6,4	7	15	60	258	56
	5,9	9,8	21	56	276	61
	4,2	20,5	44	71	329	84
Винилморфолин- ММА-КК	5,8	4,6	10	67	200	71
	5,2	9,3	20	66	254	82
	4,4	14,9	32	57	279	102
Винилпиридин- АК-КК	7,0	5,1	11	70	214	62
	5,4	14,4	31	65	291	73
	4,2	21,4	46	76	259	78
Винилпиридин- АК-КК	6,7	5,6	12	74	194	52
	5,3	14	30	73	216	72
	3,8	23,3	50	70	229	81

1-жадвалдан кўришиб турибдики, синтез қилинган композитларнинг юқори термик барқарорлиги уларнинг таркибида уч ўлчамли структурага эга бўлган кремний диоксиднинг мавжуд бўлиши билан тушунтиралади. Органик

сополимерлар ва матрица - кремнизол асосидаги гибрид композитларнинг зол-гел усул билан шаклланиши ярим ўтказувчи полимер тўрларнинг ҳосил бўлиш натижасидир. Улар кимёвий боғланмаган, лекин занжирлари механик чатишиб кетгани сабабли бир-биридан ажралмайдиган чизиқли ва уч ўлчамли полимерлардан ташкил топади. Ярим ўтказувчи полимер тўрларнинг ҳосил бўлиши янги турдаги полимер материаллар олиш учун асос бўлиб хизмат қилиб, уларнинг хоссалари дастлабки компонентларнинг хоссаларидан кескин фарқ қилади. Динамик шароитда механик хоссаларнинг ўрганилиши текшириладиган системаларда ҳароратнинг ўзгариши ва компонентларнинг мослиги тўғрисида хулосалар чиқаришга имкон беради. Композитлар таркибидаги органик ва кремнийли қисмларнинг ўзаро мослигини қуйидаги мисолларда кўриш мумкин, яъни юқори ҳароратда узоқ вақт қайнатилганда ва концентрланган минерал кислоталар (хлорид, сульфат) билан таъсирлашганда фазага ажралиш кузатилмайди.

Синтез қилинган моддаларни тозалиги ва таркибини тақлиф этилаётган структурага мослигини текшириш ва идентификациялаш учун замонавий текшириш усулларидар бири ИҚ спектроскопиядан фойдаланилди (2-расм).



2- расм. Янги синтез қилинган VM-MMA-KK таркибли композитнинг ИҚ-спектри

Сополимерларнинг ИҚ спектрларида винил гуруҳига тегишли ютилиш чизиқлари полимерланишдан сўнг мавжуд эмас, лекин морфолин молекулаларидаги C–N боғининг валент тебранишлари $1315,45 \text{ см}^{-1}$ да, C–O–C гуруҳининг носимметрик валент тебранишлари эса $1089,78\text{--}1041,56 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Ҳалқадаги –CH₂– гуруҳининг $1454,33 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги қайчисимон тебранишлари ва $2750,49 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги –CH₂– гуруҳининг симметрик валент тебранишлари халқасининг тебраниш чизиқлари қолади. Шунингдек C=O нинг тебраниш чизиқлари карбоксил гуруҳи таркибидаги кислороднинг карбонил гуруҳига индуктив таъсири туфайли $1726,29 \text{ см}^{-1}$ соҳада ҳамда O–H нинг тебраниш чизиқлари эса $3425,58 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилиб, улар сополимерда АК фрагментларининг мавжудлигини исботлайди. Композитларнинг ИҚ спектрларида Si–O–Si боғининг валент тебранишларига тегишли бўлган $794,96$

см^{-1} соҳада интенсив ютилиш чизиқлари намоён бўлиб, гель ҳосил бўлиш жараёнида чокланган уч ўлчамли кремнийли каркаснинг ҳосил бўлишни тасдиқлайди. Шу билан бирга морфолиндаги C–N ютилиш чизиғининг валент тебранишлари $1315,45 \text{ см}^{-1}$ дан юқори частотали $1429,82 \text{ см}^{-1}$ соҳага ва композит таркибидаги C=O нинг валент тебранишлари $1726,29 \text{ см}^{-1}$ дан $1628,81 \text{ см}^{-1}$ соҳага ўзига хос кўчиши кузатилади. ИҚ спектрларнинг бундай хусусияти куйидагича хулоса чиқаришга имкон беради, яъни композитларнинг шаклланиш жараёни морфолиндаги кислород атоми билан коллоид кремнизолнинг эркин силанол гуруҳларининг Вандер-Ваалс кучлари таъсирида координатсион бирикишидан иборат бўлади. Бу эса композитга термик, механик ва кимёвий барқарорлик каби хоссаларни ошишига сабаб бўлади. Бироқ ўзаро таъсирланишнинг бундай турини композитлар структурасини барқарорлаштиришнинг асосий омили деб ҳисоблаб бўлмайди, чунки кремнизол кам сонли силанол гуруҳлари билан тавсифланади. Композитларнинг бундай (ярим ўтказувчи полимер тўрлар механизми бўйича) шаклланиши гибрид структураларнинг кенг қўлланилиш имкониятларини очади.

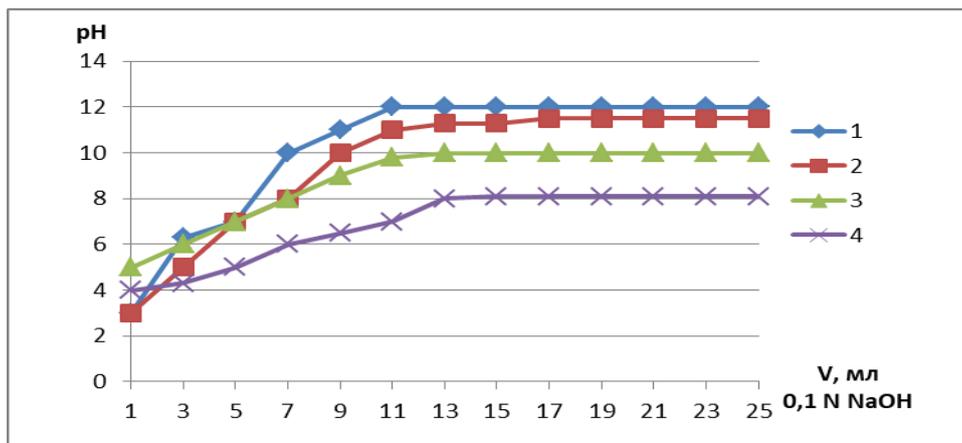
Синтез қилинган бирикмаларнинг ишлаб чиқаришда амалий қўлланилиши. Ҳозирги вақтда азот сақловчи сорбентларнинг қўлланилишига асосланган нодир ва рангли металлларни ажратиб олишнинг самарали ва тежамкор усуллари ривожланмоқда ва амалиётга жорий қилинмоқда. Ҳар хил азот сақловчи гуруҳларни: алифатик ва ароматик аминогуруҳлар, пиридин, пирозол ва бошқа қисмларни сақлаган ион алмашилиш ва комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар юқори сорбцион фаолликни намоён қилади. Бундай сорбентларнинг сорбцион сифими бир қатор омилларга, хусусан функционал гуруҳларнинг миқдори ва табиати, сорбцияланадиган ионнинг табиати, сорбцияланиш шароитларига боғлиқ бўлади.

Функционал гуруҳлардан ташқари, адсорбентларнинг эксплуатацион хусусиятлари сорбцион материалнинг тузилишига ҳам боғлиқдир. Органик-полимер ёки ноорганик матрицанинг табиати сорбентларнинг кимёвий ва механик барқарорлигини, шунингдек адсорбция жараёнининг кинетикасини белгилайди. Шу нуқтаи назардан, берилган структурали ва кимёвий хоссали гибрид сорбцион материаллар катта устунликка эга.

Гибрид сорбцион материалларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларига осон таъсир кўрсатишга имкон берувчи усуллардан бири - ноорганик ва органик матрицалар иштирокида зол-гел синтези ҳисобланади. Зол-гел синтез маҳсулотлари юқори механик мустаҳкамлиги ва термик барқарорлиги билан ажралиб туради. Макромолекуласида азот атомларини сақлаган полимер бирикмалар нафақат металлларни ажратишнинг юқори самарадорлигини оширишга, балки гибрид материалларнинг техник хусусиятларини яхшилашга имкон беради.

Ҳосил бўлган катионитдаги ионоген гуруҳларнинг функционаллигини ва диссоцияланиш даражасини аниқлаш мақсадида айрим тортимлар усули билан потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари олинди. Эритмаларнинг pH мувозанати pH метрда аниқланди, катионитнинг эритмалар билан ион алмашилиш муддати 7 кун. Катионитнинг потенциометрик титрлаш эгри

чизиғи рН қиймати ошиши билан ион алмашиниш қобилиятининг ортиб боришини кўрсатувчи монотоник пасайиш эгри чизиғи билан тавсифланади (3-расм).



3-расм. Катион алмашинувчининг потенциометрик титрлаш эгри чизиғи

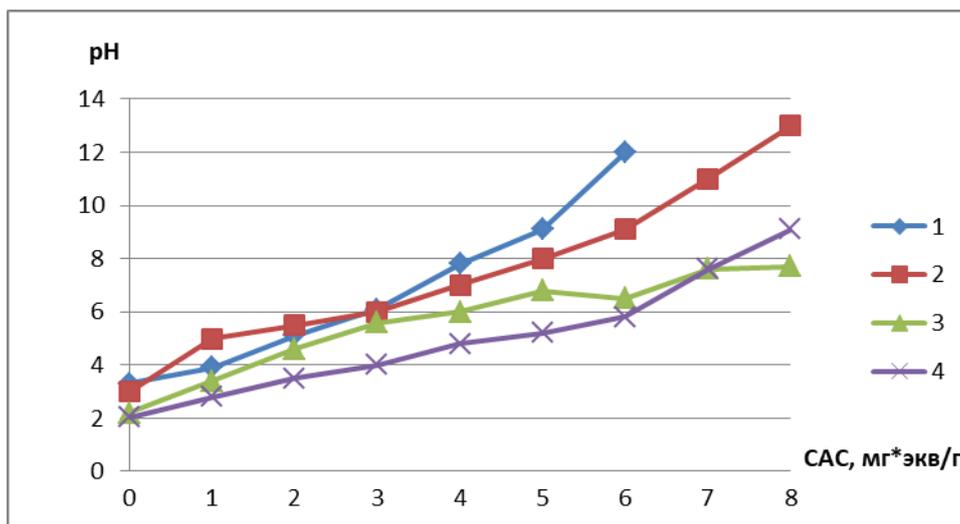
1-винилморфолин-акрил кислота-коллоид кремнизол асосидаги ионит, 2-винилпиридин-акрил кислота-коллоид кремнизол асосидаги ионит, 3 -винилморфолин-метилметакрилат-коллоид кремнизол асосидаги ионит, 4-винилпиридин-метилметакрилат-коллоид кремнизол асосидаги ионит.

3-расмдан кўриниб турибдики, натрий гидрооксид билан таъсирлашиши унинг таркибидаги алмашиниш имконияти бор бўлган протонлар миқдорига боғлиқ бўлиб, акрил кислота билан ишкорнинг нейтралланишида ўз аксини топган. Акрил кислотадан фарқли равишда метилметакрилат билан олинган ионитларда эркин карбоксил гуруҳнинг йўқлиги унинг алмашиниш сиғимига таъсир этиб, потенциометрик титрлашда яққол кўзга ташланади. Ионитларнинг кимёвий муҳим хусусиятларидан бири ион алмашиниш қобилияти бўлиб у ионитнинг ишлаш қобилиятини характерлайди. Унинг қиймати асосан катионитнинг ионоген гуруҳлари сонига, уларнинг диссоцияланиш даражасига, рН қийматига, алмашинадиган ионларнинг табиати ва концентрациясига боғлиқ. Назарий жиҳатдан олинган катионит аламашинув сиғими қуйидаги формула билан ҳисобланди:

$$E_{\text{наз}} = \frac{1000}{a}, \text{ мг-экв/г}$$

бу ерда $E_{\text{наз}}$ – назарий алмашинув сиғими, мг-экв/г; a – олинган катионит мономерининг молекуляр массаси

Маълумки, катион алмаштиргичлар нисбатан кучсиз кислотали хусусиятларга эга бўлиб, рН=3 ва ундан паст бўлса эритмаларда диссоцияланмайди. Бу ҳосил қилинган катионит нейтрал тузларининг сувли эритмалари учун ион алмашиниш қобилиятининг йўқлигини ифодалайди. Эритманинг кислоталилиги пасайганда, протоннинг диссоцияланиш даражаси ошади, бунинг натижасида катион алмашинувчининг алмашиниш қобилияти ортади (4-расм). Олинган катионнинг алмашиниш сиғими 0,1н NaOH эритмасида аниқланди. Саноатда ион алмашиниш жараёнлари асосан динамик шароитда олиб борилиши ҳисобга олиниб, олинган катионитнинг динамик қуввати 0,1н NaOH эритмасини R-H шаклидаги 100мл бўккан ионит қатламидан ўтказиш орқали ҳам аниқланди. (2-жадвал).



4-расм. Олинган катионитнинг статик алмашиниш сиғимининг рН га боғлиқлиги.

- 1-винилморфолин-акрил кислота-коллоид кремнизол асосидаги ионит,
- 2-винилпиридин-акрил кислота-коллоид кремнизол асосидаги ионит,
- 3 -винилморфолин-метилметакрилат-коллоид кремнизол асосидаги ионит,
- 4-винилпиридин-метилметакрилат-коллоид кремнизол асосидаги ионит.

2-жадвал

Олинган катионитнинг алмашиниш сиғими

Ионит	Назарий алмашинув мг-экв/г	0.1н NaOH эритмасидаги статик алмашинув сиғими мг-экв/г	Динамик алмашинув сиғими мг-экв/г 0.1н ли NaOH эритмасидаги	Бўктирилган ионитнинг солиштирма ҳажми мл/гр	
				Н шаклида	Na шаклида
Н шаклдаги ионит	5,88	5,88-6,67	1496	3,58-3,89	5,1-5,56

Ион алмашинадиган полимерларда ионлар алмашинуви бўккан ионит доналаридан ва электролит эритмасидан ташкил топган гетероген тизимларда боради. Эритмадаги ионит ионларининг қарши ионлар билан тўлиқ алмашиш қобилияти, унинг функционал гуруҳлари ва кўп жихатдан ионитнинг бўкиш қобилиятига боғлиқ. Бўкишни асосан агентнинг миқдори ва боғланиш даражаси белгилайди. Акрил кислота миқдори ортиши билан ўзаро боғланиш даражаси ошади ва шунга боғлиқ равишда бўкиш ҳам камаяди (3-жадвал). Бундан ташқари бўкувчанлик ионитнинг табиатига, ионит таркибидаги ионоген гуруҳлар сонига боғлиқ. Ионит матрицаси қанча кўп ион алмашадиган гидрофил гуруҳ сақласа бўкиш шунча кўп ортади. Ионитларда бўкиш ион катионитнинг типига боғлиқ, чунки катионит кучсиз кислотали бўлиб, R-H типидagi полимердаги функционал гуруҳларнинг диссоцияланиш даражаси жуда кичик. Ионит фазасида матрица онларининг осмотик босими ва электростатик итариш паст бўлади, бунинг натижасида R-H шаклидаги бу ионитларнинг бўкиш қобилияти камаяди. Ионитнинг туз шаклига ўтиши билан ионлар концентрацияси ошади, бу эса катионит бўкишининг кучайишига олиб

келади. Катионитнинг водород ва туз типда диссоцияланиш даражаси ҳар хил бўлганлиги учун ионит фазасидаги сувнинг энергияси ҳам турлича. Ушбу фарқ винилморфолин ва акрил кислота асосидаги синтезланган турли типдаги катионитларни бўқиш жараёнини ўрганишда тасдиқланди.

3-жадвал

Катионитнинг асосий хоссалари

№	Ионитнинг хоссалари	Катион тури:		
		Винилмор- фолин- акрил кислота-КК	Винилпири- дин –АК-КК	Назорат- КБ-4
1.	Умумий масса, г/мл	0,6	0,78	0,6-0,55
2.	Ионитнинг сувда бўккан солиштира ҳажми, мл/г			
	R-H шакл	3,58-3,82	2,51	2,53-2,28
	R-Na шакл	5,1-5,51	3,48-4,1	4,1-4,25
3.	Ионоген гуруҳлар	-COOH, -H	-COOH, -H	-COOH
4.	0,1н. ли NaOH эритмасида статик ион алмашилиш сифими мг-экв/г	5,82-6,4	4,6-6,8	4,4-5,0
5.	Статик сифим 0,1н.ли MgCl ₂ эритмасида			
	R-H тип, мг-экв/г	3,2-3,0	2,8	2,8-3,0
	R-Na тип, мг-экв/г	4,5-5,0	3,8-4,0	4,2-4,5
6.	Статик сифим 0,1н.ли CaCl ₂ эритмасида			
	H-шакл, мг-экв/г	3,5-4,2		3,2-4,0
	Na шакл, мг-экв/г	6,0-6,5		6,2-6,6
7.	Статик сифим 0,1н.ли CuSO ₄ эритмасида CuSO ₄ , (C _{даст} = 1 г/л)	2,8-3,0	1,62	2,1-1,8
	R-Na тип, мг-экв/г			
8.	Статик сифим 0,1 н. ли NiSO ₄ эритмасида NiSO ₄ (C _{даст} = 1 г/л)	2,6-2,8	1,08	2,6-3,0
	R-Na тип, мг-экв/г			
9.	Механик мустаҳкамлик %	95-98	96-98	96-98

3-жадвалда ҳосил қилинган катионитнинг асосий хусусиятлари кўрсатилган. Ушбу жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, олинган катионит мис, никел, кальций ва магний ионлари учун сорбцион хусусиятлари анча яхши кўрсаткичларига эга. Шу нуқтаи назардан, олинган карбоксил катионит томонидан бу ионларнинг сорбцияланиши муҳитнинг рН даражасига ва ионитнинг ион шаклига қараб ўрганилди. Олинган R-H ва R-Na типдаги катионитда магний, кальций, мис ва никел ионларининг дастлабки концентрацияси 1г/л бўлган ионларнинг сорбцияси тадқиқ қилинди. Кучсиз кислотали катионитнинг алмашилиш қобилиятига таъсир қилувчи муҳим омил бу муҳитнинг рН даражасидир.

Ишлаб чиқилган катионитга металл ионларининг сорбциясини ўрганиш. Полимер катионитлар орасида Н типдаги катионитлар алоҳида ажралиб туради, чунки уларда металллар ва органик моддаларни танлаб сорбциялаш ҳамда турли соҳаларда қўллаш имконияти мавжуд. Ушбу катионитнинг ўзига хослиги муҳитнинг рН қийматига алмашадиган ионларнинг валентлигига боғлиқдир. Ионитнинг асосий кимёвий хоссаларидан ион алмашинув сиғими катта эканлиги амалий аҳамиятга эга бўлиб, у ионитнинг ишлаш хусусиятларини баҳолаш учун тавсифланади. Унинг қиймати асосан ионитнинг ионоген гуруҳлари сонига, уларнинг диссоцияланиш даражасига, шунингдек алмашинадиган ионларнинг табиати ва концентрациясига боғлиқ. Карбоксил катионитнинг ион алмашилиш қобилиятининг қиймати асосан эритмадаги водород ионлари ва бошқа катионларнинг концентрацияси билан белгиланади.

4-жадвал

Карбоксил катионит ёрдамида баъзи металллар ионларининг сорбцияси.

№.	Ўрганилаётган ионларнинг дастлабки концентрацияси, $C_{\text{даст}}=1\text{г/л}$	R-H тип,	R-Na тип,
1.	Магний хлорид	3,11 – 3,21	4,48 – 4,95
2.	Кальций хлорид	3,53 – 4,27	5,98 – 6,61
3.	Никель сульфат	1,81 – 2,09	2,23 – 2,48
4.	Мис сульфат	2,28 – 2,65	3,3 – 3,71

Акрил кислота ва винилморфолин асосидаги карбоксил катионитда катионитнинг ион шаклига қараб унинг айрим металллар ионлари учун сорбцион хоссалари ўрганилди. 4-жадвалдаги маълумотлардан кўришиб турибдики, R-Na типдаги (туз) қўлланиладиган катионит ўрганилаётган ионларга R-H типдаги ионитга нисбатан юқори сорбцияга эга, бу эса шу вақтгача яратилган қонуниятларга мос келади. Маълумки, алмашинувчи гуруҳлар кучсиз кислотали хусусиятларга эга ва $\text{pH}=3$ ва ундан паст бўлган эритмаларда ажралмаган ҳолатда бўлади.

5-жадвал

Баъзи металллар ионларини муҳитнинг рН га қараб катионит сорбцияси ($C_{\text{даст}}=1\text{г/л}$)

Металл ионлари		Сорбцияланган	
		pH=5,6	pH=11
Кальций	Na -форма	3,5-4,1	6,1–6, 5
	H-форма	3,0 –3,5	3,9 –4,3
Магний	Na -форма	2,6 – 2, 8	4,5 – 4,8
	H-форма	1,4 – 1,6	2,1 – 2,2
Мис	Na -форма	3,08 – 3,55	4,1– 4, 5
	H-форма	2,1 – 2,5	2,6 – 3,0
Никель	Na -форма	2,12– 2,8	3,4 – 4,0
	H-форма	1,7 – 1,8	3,2 – 2,8

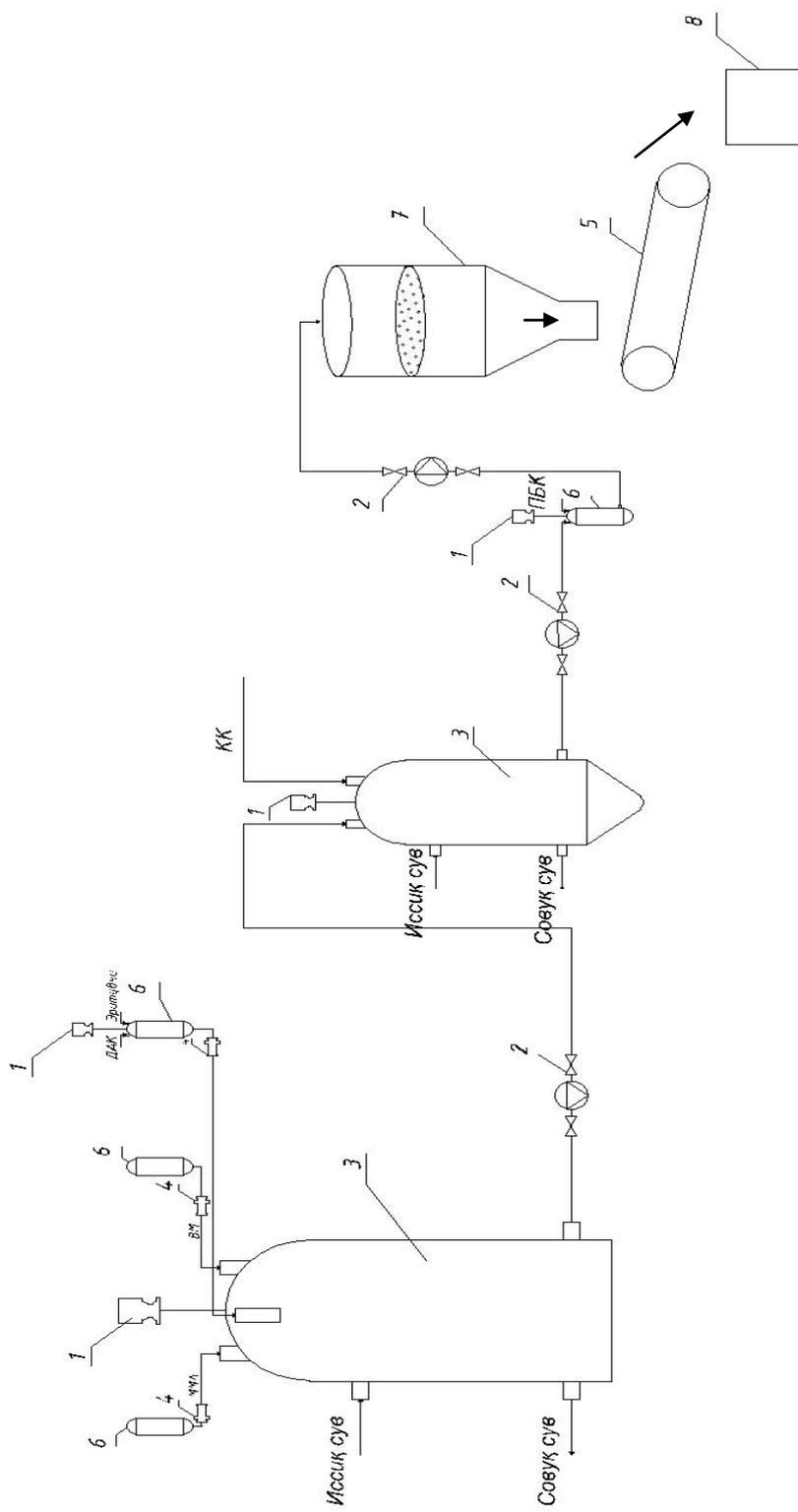
Эритманинг рН қиймати ошиши билан карбоксил гуруҳларнинг диссоцияланиш даражаси ортади, бунинг натижасида карбоксил катионитнинг алмашилиш қобилиятининг қиймати ошади. 5-жадвалда муҳитнинг рН қийматига қараб кальций, магний, мис ва никел ионларини сорбциялаш натижалари кўрсатилган. 5-жадвалдаги маълумотлардан кўришиб турибдики, олинган катион алмашинувчи ўрганилаётган металлларнинг Na кўринишидаги ионларини кучсиз кислотали ва ишқорли эритмалардан анча яхши сўриб олади. Статик алмашилиш сиғимидан ташқари, мис ионларининг динамик шароитда сорбцияси ҳам ўрганилди, бу катион алмашинувчининг ион шаклига, оқим тезлигига ва бошқа омилларга боғлиқ. Na-шаклида бир хил оқим тезлигида мис ионларининг сорбция қобилияти H-шаклига қараганда каттароқдир, яъни тегишли тартибда 170,6 мг/г ва 148 мг/г га тенг. Ютилган мис ионларининг десорбцияси ионит қатлами орқали сўрилган мис ионларига сульфат кислотанинг икки нормал эритмаси орқали амалга оширилди. Мис ионларининг десорбцияси 92% ни ташкил этди. Баъзи металл ионларининг сорбциясини ўрганиш бўйича олинган маълумотлар, олинган катионитдан ушбу металл ионларини турли хил сувлардан сорбциялаш жараёнларида фойдаланиш имкониятини кўрсатади.

Сополимерларнинг олиниш технологияси. Гибрид ионитнинг олинишнинг биринчи босқичи радикал полимерланишга асосланган бўлиб бунда инициатор иштирокида олигомерлар синтез қилинади. Сўнг олинган олигомер ва коллоид кремнизол матрицалигида гибрид ионит яратилади (5- расм). Технологик схемада реактор (3) га, 3 та сиғим (6) орқали маҳсулотлар дозаторлар (4) орқали қуйиб турилади. Биринчи сиғимда акрил кислота, иккинчи сиғимда винил морфолин ва учинчи сиғимда эса эритувчига солиб тайёрланган инициатор ДАК солинган. Дозаторлар керакли миқдордаги моддаларни реакторга қуйгандан сўнг реактордаги аралашмалар аралаштиргич (1) ёрдамида аралаштириб турилади ва керакли ҳарорат ҳосил қилинади. Маълум вақтдан сўнг олинган сополимернинг керакли миқдори иккинчи реакторга юборилади ва унга дозатор (4) керакли коллоид кремнизолни қуйгандан сўнг аралаштиргич (1) ёрдамида аралаштириб керакли ҳарорат берилади.

6-жадвал

Маҳсулот сарфи учун материаллар баланси

Юкланди	
Хомашё номи	кг
Морфолин	125
Карбит	500
Калий гидроксид	10
ДАК	0,1
Акрил кислота	25
Коллоид кремнизол	800
ЖАМИ:	1460



1-Механик аралаштиргич; 2-насос; 3-реактор; 4-дозатор; 5-элеватор; 6-сигим; 7-гранулятор; 8-кадоқлагич

5-расм. Гибрид ионитнинг олиниш технологияси.

Олинган композицион аралашма ПБК билан аралаштирилиб насос (6) ёрдамида гранулятор (7) га юборилади ва гранулаланган тайёр махсулот элеватор (5) га ундан кейин эса қадоқлаш апаратыга юбориб қадоқланади. 1000 кг ионит ишлаб чиқариш учун хомашё, материаллар сарфи ва материал баланси б-жадвалда келтирилган.

Олиб борилган реакцияларда унумнинг 68-70 % атрофида бўлиши сабабли 1400 кг хом-ашёдан 1000 кг ионит олинади. Ҳисоблашлар асосида энг арзон ионитга нисбатан 1 тоннаси учун 1600 000 сўм арзон бўлиб, агар битта сувни юмшатиш калоннасида 8 тонна ионит юкланса битта калонна учун 12 800 000 сўм иқтисодий самарадорликка эришиш мумкин.

ХУЛОСА

1. Коллоид кремнизол асосида зол-гел синтези билан ВПир-ММА, ВПир-АК, ВМ-АК, ВМ-ММА сополимерлари иштирокида органик-ноорганик гибрид композитлар олинди.

2. Композитлар структурасига органик сополимерлар мустаҳкам жойлашган уч ўлчамли кремний диоксиддан шаклланганлиги ҳисобидан уларнинг юқори термик ва кимёвий барқарорлигини таъминлаши, системада коллоид кремнизол миқдори кўпайганда уларнинг шишаланиш ва парчаланиш ҳароратларини ошириши аниқланди.

3. ДМФА эритмасида радикал сополимерланиш билан ВПир-ММА, ВПир-АК, ВМ-АК, ВМ-ММА системали янги сополимерлар 60⁰С да инициатор иштирокида 6 соат давомида 70% унумга эришилди, бунда, гетерохалқали мономерлар уларнинг сомономерларига нисбатан юқори реакцион қобилиятни намоён қилиши ва унумга ВМ миқдорининг таъсир этиши аниқланди.

4. ВПир-ММА, ВПир-АК, ВМ-АК, ВМ-ММА ва КК асосидаги гибрид композитлар кислотали ва ишқорий муҳитда кальций, магний, мис, никел ва темир ионларига нисбатан юқори сорбцион фаолликни намоён қилиб, сорбцион сифимнинг ва фазалараро тақсимланиш коэффицентининг энг катта қийматлари ВМ-АК-КК системасида карбоксил ва гидроксил гуруҳлар ҳисобига намоён бўлиши, статик сорбцион ютиш коэффиценти 1,24 марта, механик мустаҳкамлиги эса 1,22 мартага яхшиланганлиги аниқланди.

5. Синтез қилинган азот сақловчи сополимерлар коллоид кремнизол билан гидролитик поликонденсатланиш махсулотлари асосида катион ўтказувчи материаллар хоссасига эга бўлган янги гибрид композитнинг олиниш технологияси ишлаб чиқилиб, 1 тонна ионит учун самарадорлик 1 600 000 сўмни ташкил этиши асосланди.

6. ВМ-ММА-КК ва ВМ-АК-КК сополимери асосидаги композитлар металлларнинг ионларини адсорбциялаш механизмининг ҳарорат билан ўзгариши аниқланиб, «Навоий кон-металлургия комбинати давлат корхонаси марказий илмий тадқиқот лабораторияси» да синовдан ўтказилганда мис, алюминий, никел каби ионларни сорбцион ютиш қобилияти ва механик мустаҳкамлиги юқорилиги, шунингдек, фаол муҳитларда ўзининг реакцияга киришмаслиги билан ажралиб туриши аниқланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО -ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ
БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

ОСТОНОВ ФИРУЗ ИСТАМ УГЛИ

**ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ГИБРИДНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗОЛЯ И (ОЛИГО)ПОЛИМЕРОВ**

02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе

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

Ташкент - 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2022.2.PhD/T2783.

Диссертация выполнена в Бухарском инженерно-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме) размещён на веб-странице научного совета по адресу <http://www.tkti.uz> и информационно-образовательном портале «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

Ахмедов Вохид Низомович
кандидат технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Адилов Равшан Иркинович
Доктор технических наук, профессор

Уринов Улутбек Комилджонович
Доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится 13 03 2023 г. в 9⁰⁰ часов на заседании научного совета DSc.03/30.12.2019.T.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21, факс: (99871) 244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz).

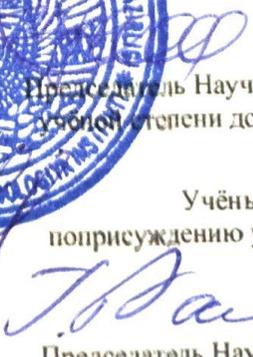
Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за № 431 с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21).

Автореферат диссертации разослан 14 02 2023 года.
(протокол рассылки № 506 от 14 02 2023 г.).



С.М.Туробджонов
Председатель Научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.т.н., профессор

Х.И.Кадиров
Учёный секретарь Научного совета
по присуждению учёной степени доктора наук,
д.т.н., профессор


Г.Р.Рахмонбердиев
Председатель Научного семинара при Научном
совете по присуждению учёной степени доктора
наук, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации. В мире наблюдается высокий рост производства импортозамещающих композиционных материалов с участием веществ с различными химическими свойствами. В настоящее время применяется технология получения композиционных материалов на основе смесей химических веществ с низкой термостойкостью. В связи с этим актуально создание технологии производства композиционных материалов на основе синтеза органических и неорганических гибридных ионитов, обладающих высокой термостойкостью, радиационной и механической стойкостью.

Сегодняшнее время ведутся научные исследования по созданию материалов на основе диоксида кремния, группы органо-неорганических композитов золь-гель методом с участием коллоидного кремнезема и органических соединений. В связи с этим одной из важных задач является разработка технологии получения ионита на основе синтеза золя кремния и (олиго)полимеров, позволяющая повысить механическую прочность и термостойкость материалов со структурно-механическими, магнитными, оптико-электронными свойствами.

В нашей республике достигаются определенные научные и практические результаты по модернизации предприятий биохимии, текстильной, химической и нефтегазовой промышленности, созданию новых запасов сырья, разработке на их основе технологий производства импортозамещающих продуктов, особенно синтеза конкурентоспособных ионитов и использования в процессах водоподготовки. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи «...развитие производственных отраслей, модернизации и диверсификации промышленности, применение малоэнергетических методов энергосбережения, подготовки конкурентоспособной и экспортной продукции на основе замены импорта». Исходя из этих задач разработка гибридных композитов на основе синтеза кремнезоля и (олиго)полимеров и определение альтернативных условий протекания реакции имеет важное научное и практическое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Постановлениями Президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23 августа 2017 года «Программа развития химической промышленности на 2017-2021 годы», № 24 от 12 января 2018 года «О мерах по созданию эффективных механизмов внедрения научно-инновационных разработок и технологий в производство», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», Указом № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и других нормативных актах, связанных с этой деятельностью¹.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 апреля 2022 года № УП-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022 - 2026 годы».

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование является VIII Республиканским проектом развития науки и техники. Она проводилась в соответствии с приоритетным направлением «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Исследованием по синтезу азотсодержащих виниловых производных на основе ацетилена внесли вклад всемирно известные ученые: Б.А. Трофимов, О.Н. Темкин, Р.М. Флид, Л.Б. Фишер, И.Л. Котляревский, А.А. Петров, Б. Гусев, А. В. Шелкунов, Пару Рам Пао, Л. Панивника, Йоко Ямамото, Бяо Жианг и др. Исследования проводили в этом направлении из узбекских ученых: А.Г.Махсумов, К.М.Ахмеров, Т.С.Сирлибоев, Д.Юсупов, А.Икромов, Б.Ф.Мухиддинов, С.Э.Нурмонов, Р.Назирова, Ф.А.Магруппов, А.Рахмонбердиев, А.Т.Джалилов, Д.Юсупов, С.М.Туробджонов и др.

Взаимосвязь исследовательской работы с планами с научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, где была выполнена диссертация. Тема диссертации выполнена в соответствии с планом научных исследований Бухарского инженерно-технологического института по практическому проекту № 37-22 выполненной в 2021-2022 годы «Разработка состава и создание технологии антибактериальной композиции».

Целью исследования создание технологии и синтеза гибридных ионитов на основе коллоидного кремнезоля и азотсодержащих гетероциклических композиционных соединений.

Задачи исследования:

синтез сополимеров на основе винилморфолина, метилметакрилат (ММА) и акриловой кислоты;

получение гибридных композитов методом золь-гель синтеза с участием коллоидного кремнезоля и винилпроизводных азотсодержащих гетероциклических соединений;

исследование состава и структуры гибридных композитов на основе использования современных методов исследования;

изучение сорбционной активности полученных композитов по отношению к ионам металлов;

создание технологии получения органо-неорганического гибридного композита.

Объектами исследования являются ацетилен, морфолин, метилметакрилат, акриловая кислота, пиридин, пиримидин, коллоидный кремнезоль.

Предметом исследования являются оптимальные параметры процесса получения гибридных композитов на основе кремнезоля и олигополимеров.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы использовались современные ИК-спектроскопические, титриметрические, квантово-химические (PM3, MNDO-3) полуэмпирические методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

обоснован процесс радикальной каталитической сополимеризации винилморфолина и других гетероциклических соединений, винилпроизводных с ММА, АК в растворе диметилформамида;

определено, что прочная связь трехмерного диоксида кремния с органическими сополимерами обеспечивает высокую термическую и химическую стойкость композитов;

обосновано, что наличие сорбционных центров в составе гибридных композитов,;

обосновано, что процесс адсорбции ионов металлов композитами на основе сополимера винилморфолин-ММА и винилморфолин-АК зависит от изменения температуры;

практическое обоснование технологии производства протонпроводящие гибридные иониты на основе синтезированных азотсодержащих сополимеров и коллоидного кремнезоля.

Практические результаты исследования следующие:

в результате винилирования морфолина, пиридина и пиперимидина ацетиленом при атмосферном давлении разработаны альтернативные режимы синтеза их винилпроизводных;

гибридные иониты с сорбционными центрами получены обработкой силикагелем сополимера синтезированных винилпроизводных с метилметакрилатом и акриловой кислотой;

разработана технология получения ионитов избирательно сорбирующих ионы металлов в статических и динамических условиях

Достоверность результатов исследования объясняется тем, что выводы и рекомендации исследования основаны на современных методах исследования (ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, термомеханический анализ), а также сопоставлении и получении результатов других исследований в этом направлении.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований объясняется определением оптимальных условий синтеза сополимеров на основе винилморфолина и метилметакрилата (ММА), акриловой кислоты и созданием гибридных композитов методом золь-гель синтеза с участием коллоидного кремнезема и винильные производные азотсодержащих гетероциклических соединений.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что синтезированные композиты обладают высокой сорбционной активностью по отношению к ионам металлов в кислых растворах, высоким коэффициентом статической сорбции и механической прочностью по металлу и служат материалами для извлечения ионов из технологических растворов.

Внедрение результатов исследований. На основании научных результатов синтеза новых гибридных ионитов золь-гель методом:

полученный кристаллический образец органо-неорганического гибридного ионида испытан и внедрен в практику в «ЦНИЛ ГП Навоийский горно-металлургический комбинат». (Справка № 23.01-01-04/586 от 12.09.2022 АО «Навоийский горно-металлургический комбинат»). В результате способность

ионитов к поглощению таких ионов, как медь, алюминий и никель, повышается в 1,24 раза;

гранулированный гибридный композит с высокой прочностью испытан и внедрен в практику в «ЦНИЛ ГП Навоийский горно-металлургический комбинат». (Справка № 23.01-01-04/586 от 12.09.2022 АО «Навоийский горно-металлургический комбинат»). В результате это позволило повысить механическую прочность ионита в 1,22 раза за счет содержащегося в нем оксида кремния.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждались на 3-х международных и 4-х республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По темам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 научных статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан, в том числе 2 зарубежных и 4 республиканских научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка использованной литературы, списка условных знаков и терминов, приложений. Объем диссертации составляет 111 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

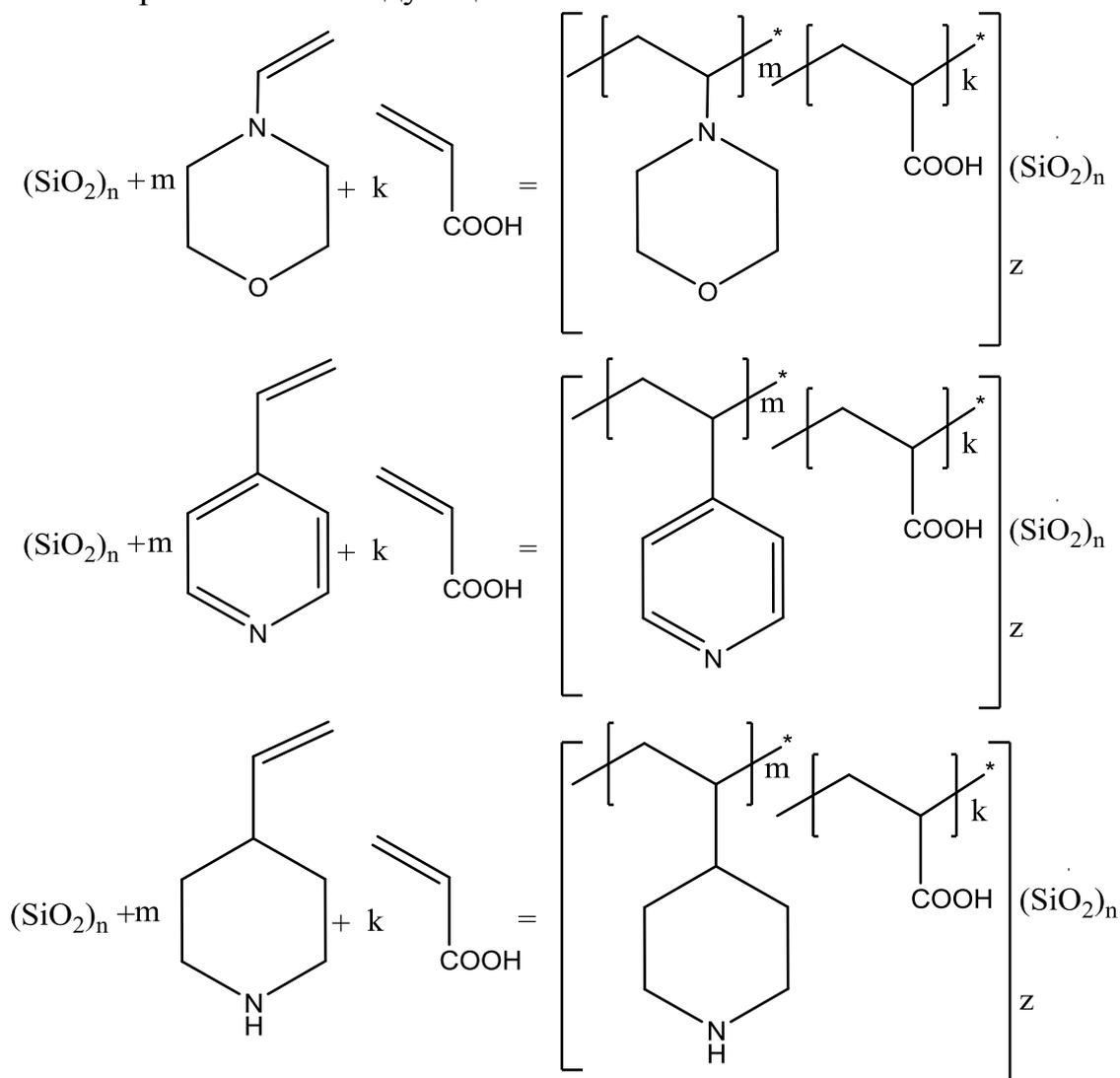
Во введении обосновывается актуальность и необходимость проводимых исследований, описываются цели и задачи, объекты и предметы исследований, показывается их соответствие приоритетным направлениям развития науки и техники республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, полученных результатов, раскрываются научная и практическая значимость, даются сведения о внедрении результатов исследования, по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Перспективы развития и современное состояние исследований на основе кремнезоля**» изложены тенденции развития химии кремнезоля и силикатов, перспективы развития и современное состояние исследований в области создания эффективных ионитов. проанализированы, и в результате сформулированы цели и задачи данного исследования.

Во второй главе диссертации «**Синтез и методы исследования органических ионитов на основе кремнезоля**» приведены сведения о выборе объекта исследования, способе приготовления реагентов, методике синтеза и методах механического, сорбционного и химического исследования синтезированных ионитов.

В третьей главе диссертации «**Полученные результаты и их обсуждение**» представлено влияние различных факторов на синтез виниловых эфиров азотсодержащих гетероциклических соединений, анализ результатов исследований. Синтез сополимеров осуществляли на основе винилморфолина и акриловой кислоты при 60 °С в течении 6 часов в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) в растворе диметилформамида (ДМФА). Были получены белые порошкообразные продукты, растворимые в спирте, ДМФА, ДМСО, тетрагидрофуране (ТГФ). Радикальная сополимеризация

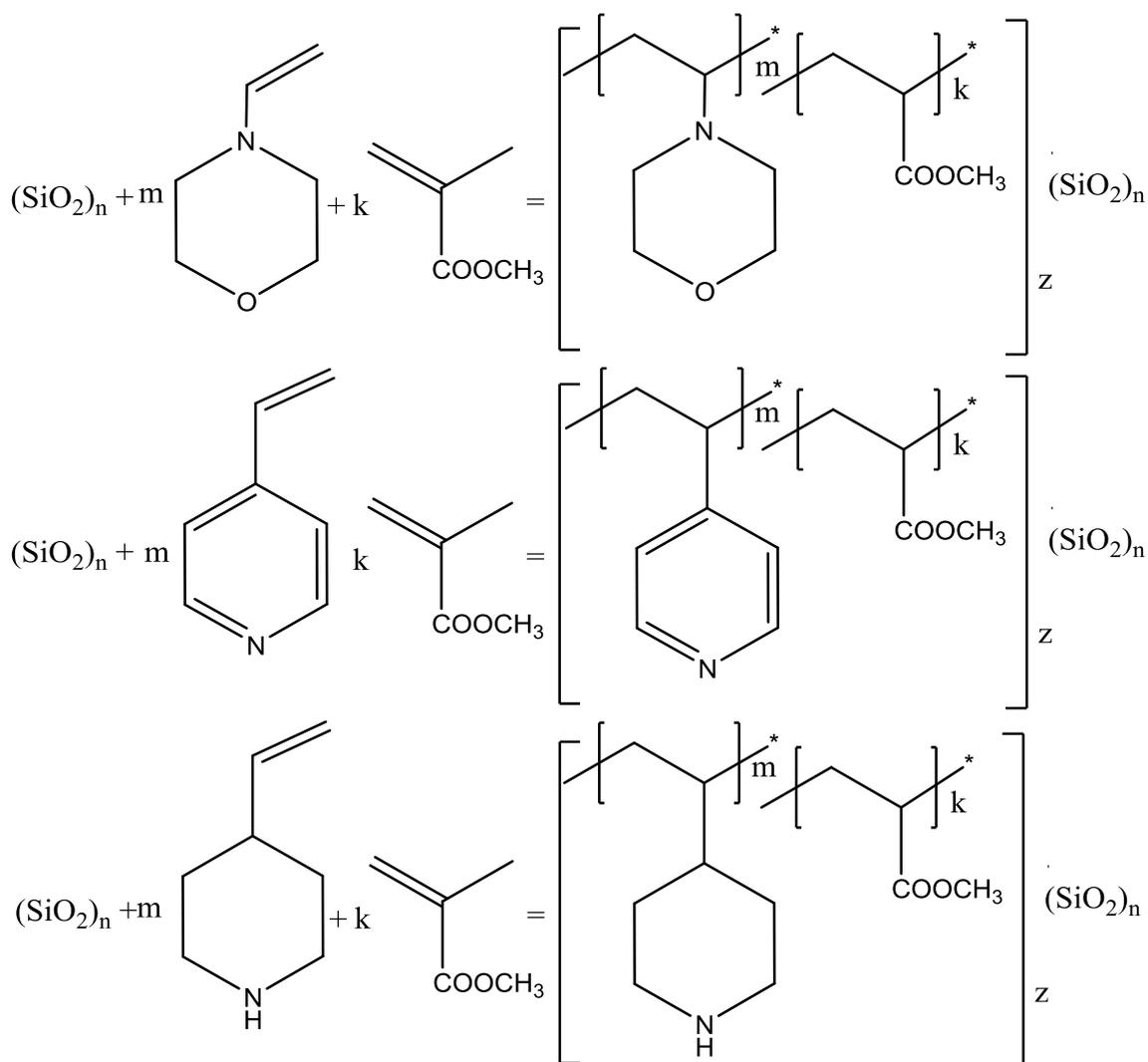
протекает по винильной группе. Реакция винилморфолина, винилпиридина, винилпиперидина в присутствии акриловой кислоты в матрице коллоидного кремнезема протекает по следующей схеме:



Реакция винилморфолина, винилпиридина, винилпиперидина в присутствии метилметакрилата в матрице коллоидного кремнезема протекает по следующей схеме. Исследовано влияние количества исходных реагирующих компонентов на выход, вязкость и молекулярную массу полученного продукта. При этом количество реагентов изменяли в пределах от 1:9 до 9:1.

Как указывалось выше, реакцию проводили при температуре 60°C с использованием ДАК в качестве инициатора. Полученны результате изучением изменения параметров (вязкость, выход, молекулярная масса) на основе предварительного соотношения входящих в реакцию веществ в процессе. Криоскопическим методом определены молекулярные массы сополимеров и установлено, что их размеры колеблются от 110 000 до 300 000.

С увеличением доли винилового мономера, содержащего карбонильную группу в исходной смеси увеличиваются молекулярные массы сополимеров.



Это, в свою очередь, объясняется высокой склонностью винильной группы к полимеризации. Высокая термическая и химическая стойкость композитов обеспечивается трехмерным диоксидом кремния, прочно связанным органическими сополимерами. Установлено, что композиты на основе сополимеров указанной системы адсорбируют промежуточные ионы металлов, что происходит за счет комплексообразования промежуточных ионов металлов с участием химически активных групп сополимеров в составе композитов.

Исследование участия кремнезема в процессе сополимеризации. Золь-гель синтез является одним из методов получения гибридных органико-неорганических композитов. Получение гибридных композитов этим методом является одним из новых и быстро развивающихся направлений. Продукты золь-гель синтеза отличаются высокой термостойкостью и механической прочностью. Он широко используется в процессах обогащения, очистки природных и сточных вод, аналитической практике. Использование такого подхода позволяет вводить в состав синтезируемых веществ практически неограниченный набор функциональных, в том числе термодинамически несовместимых соединений ассортиментов.

Композитные материалы формировались путем смешивания матрицы и готового органического сополимера. В этом методе синтеза гибридных

композиатов отпадает стадия полимеризации органического мономера и достигается высокая степень гомогенности материала.

Полученный продукт представляет собой субмолекулярное вещество с аморфной структурой, размером глобулярных частиц 37-74 нм, удельной поверхностью 175 м²/г. (Рисунок 1).

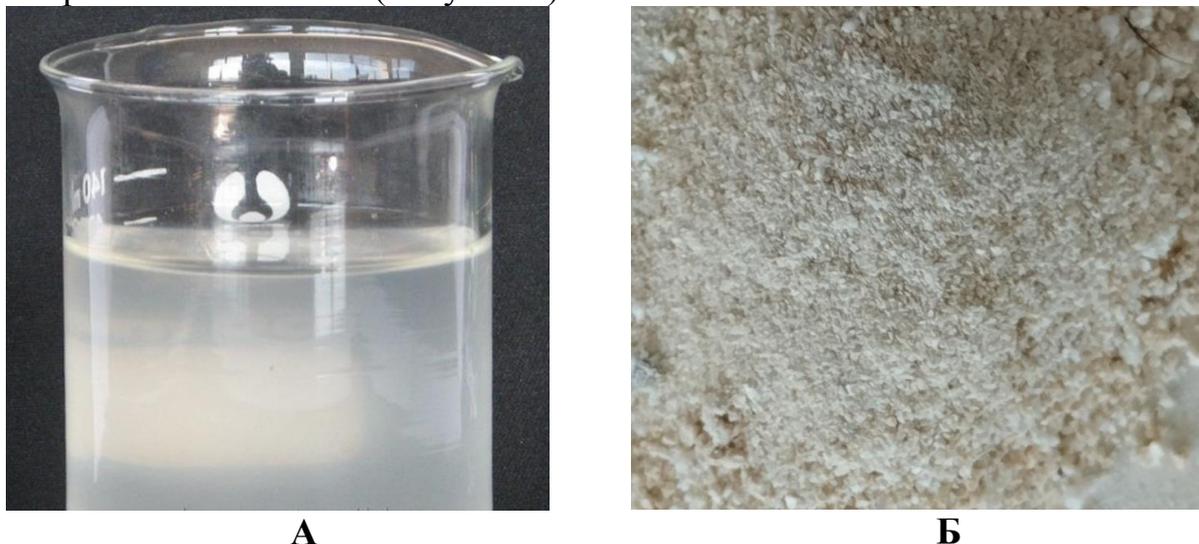


Рис. 1. А - изображение раствора коллоидного кремнезема. Б - изображение синтезированного ионита

Полученные композиционные материалы представляют собой твердые порошкообразные вещества, нерастворимые в воде, растворах неорганических кислот и органических растворителях, термически стойкие (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики композитов на основе азотсодержащих полисоединений

Композитный	Количество, масс. %		Количество SiO ₂ , масс. %	Выход, %	T _{пар.} , °C	T _{ст.} , °C
	N	Si				
Винилморфолин-АК-КК	6,4	7	15	60	258	56
	5,9	9,8	21	56	276	61
	4,2	20,5	44	71	329	84
Винилморфолин-ММА-КК	5,8	4,6	10	67	200	71
	5,2	9,3	20	66	254	82
	4,4	14,9	32	57	279	102
Винилпиридин-АК-КК	7,0	5,1	11	70	214	62
	5,4	14,4	31	65	291	73
	4,2	21,4	46	76	259	78
Винилпиридин-АК-КК	6,7	5,6	12	74	194	52
	5,3	14	30	73	216	72
	3,8	23,3	50	70	229	81

Из табл. 1 видно, что высокая термостойкость синтезированных композитов объясняется наличием в их составе диоксида кремния с трехмерной структурой. Формирование гибридных композитов на основе органических сополимеров и матрицы - силикагеля золь-гель методом является результатом формирования полупроводниковых полимерных сеток, в состав которых входят линейные и трехмерные полимеры, химически не связанные, но не

разделяемые. друг от друга за счет механического переплетения их цепей. Из табл. 1 видно, что высокая термостойкость синтезированных композитов объясняется наличием в их составе диоксида кремния с трехмерной структурой. Формирование гибридных композитов на основе органических сополимеров и матрицы - силикагеля золь-гель методом является результатом формирования полупроводниковых полимерных сеток, в состав которых входят линейные и трехмерные полимеры, химически не связанные, но не разделяемые. друг от друга за счет механического переплетения их цепей.

Формирование полупроводниковых полимерных сеток служит основой для получения новых видов полимерных материалов, свойства которых резко отличаются от свойств исходных компонентов. Изучение механических свойств в динамических условиях позволяет сделать выводы об изменении температуры и совместимости компонентов в тестируемых системах. Совместимость органической и кремнийсодержащих частей в композитах можно удостовериться по тому признаку, что в процессе длительного кипячения в высоких температурах и при воздействии концентрированных минеральных кислот (хлорида, сульфата) не наблюдается фазового разделения фаз.

Для проверки и определения чистоты и состава синтезированных веществ по предлагаемому составу использовались современные методы исследования - ИК-спектроскопия (рис. 2) .

В ИК-спектрах сополимеров область поглощения, относящаяся к винильной группе отсутствует после полимеризации, но валентные колебания связи C–N в молекулах морфолина наблюдаются при $1315,45\text{ см}^{-1}$, а несимметричные валентные колебания группы C–O–C в $1089,78\text{--}1041,56\text{ см}^{-1}$.

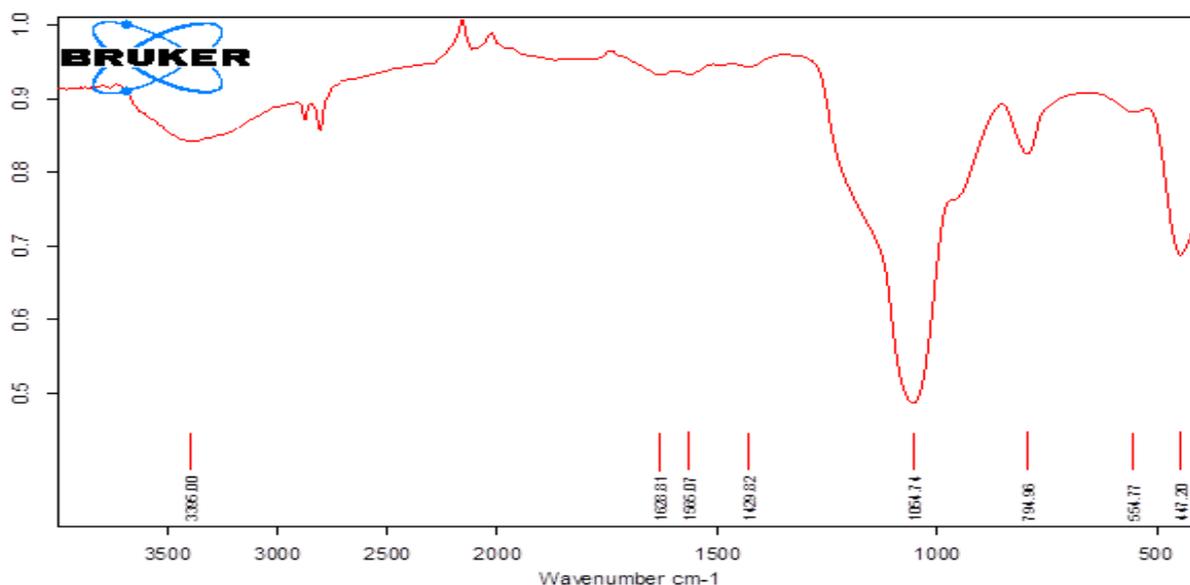


Рис. 2. ИК-спектр вновь синтезированного композита VM-MMA-KK

Сохраняются ножничные колебания группы $\text{—CH}_2\text{—}$ в кольце при $1454,33\text{ см}^{-1}$ и симметричные валентные колебания группы $\text{—CH}_2\text{—}$ при $2750,49\text{ см}^{-1}$. Также колебательные линии C=O наблюдаются в области $1726,29\text{ см}^{-1}$ из-за индуктивного действия малого хлорида в карбоксильной группе на карбонильную группу, а колебательные линии O–H наблюдаются в области

3425,58 см⁻¹ площади, что свидетельствует о наличии в сополимере фрагментов АК.

Интенсивные линии поглощения в области 794,96 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связи Si-O-Si, что подтверждает образование трехмерного кремниевого каркаса, образованного в процессе образования геля. При этом валентной колебание область поглощения связи C-N в морфолине наблюдаются смещение от 1315,45 см⁻¹ в высокочастотную область 1429,82 см⁻¹, а колебание валентной связи C=O в композите от 1726,29 см⁻¹ до 1628,81 см⁻¹. Данная характеристика ИК-спектров позволяет сделать следующий вывод, что процесс образования композитов состоит в координационном объединении атома кислорода морфолина со свободными силанольными группами коллоидного кремнезема под действием сил Вандер-Ваальса. Это приводит к повышению таких свойств композита, как термическая, механическая и химическая стабильность. Однако этот тип взаимодействия нельзя рассматривать как основной фактор стабилизации структуры композитов, так как кремнезоль характеризуется небольшим количеством силанольных групп. Такое формирование композитов (по механизму полупроводниковых полимерных сеток) открывает возможность широкого применения гибридных структур.

Практическое применение синтезированных соединений в производстве. В настоящее время разрабатываются и внедряются в практику эффективные и экономичные способы разделения редких и цветных металлов, основанные на использовании азотсодержащих сорбентов. Высокую сорбционную активность проявляют ионообменные и комплексообразующие сорбенты, содержащие различные азотсодержащие группы: алифатические и ароматические аминогруппы, пиридиновую, пиразольную и другие части. Сорбционная емкость таких сорбентов зависит от ряда факторов, прежде всего от количества и природы функциональных групп, природы сорбируемого иона и условий сорбции.

Помимо функциональных групп, эксплуатационные свойства адсорбентов зависят и от строения материала сорбента. Природа органо-полимерной или неорганической матрицы в основном определяет химическую и механическую устойчивость сорбентов, а также кинетику процесса адсорбции. С этой точки зрения большое преимущество имеют гибридные сорбционные материалы с заданными структурно-химическими свойствами.

Золь-гель синтез с участием неорганических и органических матриц является одним из методов, позволяющих легко влиять на состав, структуру и свойства гибридных сорбционных материалов. Продукты золь-гель синтеза отличаются высокой механической прочностью и термической стабильностью. Полимерные соединения с атомами азота в макромолекуле позволяют не только повысить высокую эффективность разделения металлов, но и улучшить технические свойства гибридных материалов.

Для определения функциональности и степени диссоциации ионогенных групп в образующемся катионите были получены кривые потенциометрического титрования методом определенных концентраций.

Раавновесие рН растворов определяли на рН-метре, период ионного обмена катионита с растворами составлял 7 суток. Кривая потенциометрического титрования катионита характеризуется монотонной кривой спада, свидетельствующей об увеличении ионообменной емкости с увеличением значения рН (рис. 3).

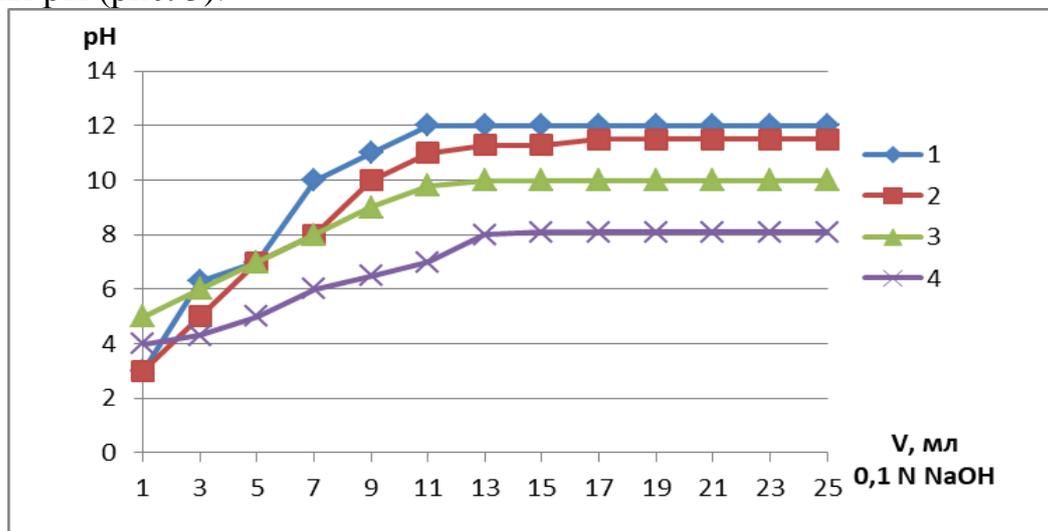


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования катионита.

- 1- ионит на основе винилморфолин-акриловой кислоты-коллоидного кремнезоля,
- 2- ионит на основе винилпиридин-акриловой кислоты-коллоидного кремнезоля (ионит),
- 3- ионит на основе винилморфолин-метилметакрилат-коллоидного кремнезоля,
- 4- ионит на основе винилпиридин-метилметакрилат-коллоидного кремнезоля.

Как видно из рис.3, реакция с гидроксидом натрия зависит от количества обменных протонов в его составе, что отражается на нейтрализации основания акриловой кислотой. В отличие от акриловой кислоты отсутствие свободной карбоксильной группы в ионитах, полученных с метилметакрилатом, сказывается на его обменной емкости и хорошо видно при потенциометрическом титровании. Одним из химически важных свойств ионитов является ионообменная способность, характеризующая работоспособность ионитов. Его величина в основном зависит от количества ионогенных групп катионита, степени их диссоциации, величины рН, природы и концентрации обмениваемых ионов. Теоретически полученную емкость катионного обмена рассчитывали по следующей формуле:

$$E_{теор} = \frac{1000}{a}, \text{ мг- экв / Г}$$

здесь $E_{теор}$ – теоретическая обменная емкость, мг-экв/Г; а – молекулярная масса полученного мономера катионита.

Известно, что катиониты обладают относительно слабыми кислотными свойствами и не диссоциируют в растворах при рН = 3 и ниже. Это свидетельствует об отсутствии ионообменной емкости для водных растворов нейтральных солей образующегося катиона. При снижении кислотности раствора увеличивается степень диссоциации протонов, в результате чего увеличивается обменная емкость катионита (рис.4).

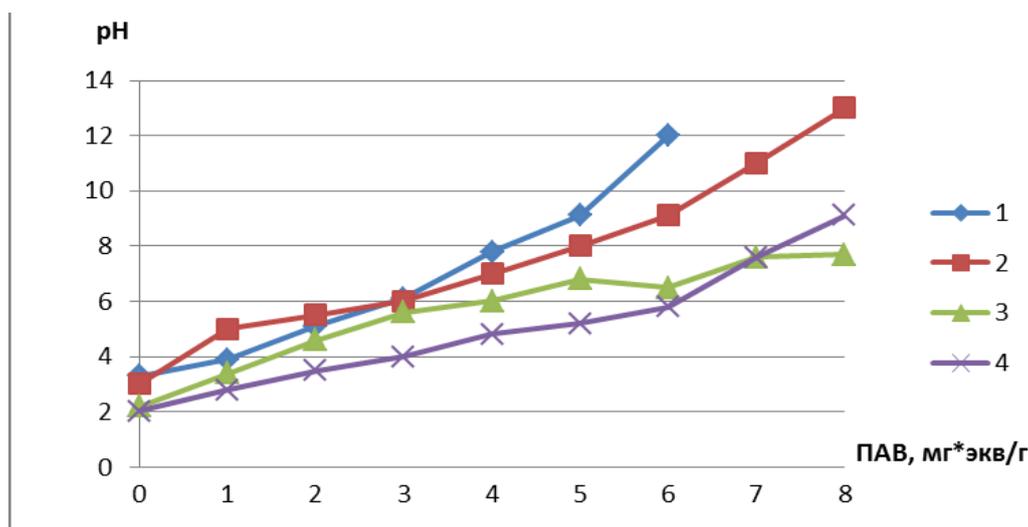


Рис. 4. Зависимость статической обменной емкости полученного катионита от рН.

1-ионит на основе винилморфолин-акриловой кислоты-коллоидного кремнезема,
 2-ионит на основе винилпиридин-акриловой кислоты-коллоидного кремнезема,
 3-ионит на основе винилморфолин-метилметакрилата-коллоидного кремнезема,
 4-ионит на основе винилпиридин-метилметакрилата-коллоидного кремнезема.

Обменную емкость полученного катиона определяли в 0,1 н растворе NaOH. Учитывая, что промышленные ионообменные процессы в основном проводятся в динамических условиях, динамическую прочность полученного катионита также определяли пропусканием 0,1 н. раствора NaOH через 100 мл слой RH-образного набухшего ионита (Таблица 2).

Таблица 2

Обменная емкость полученного катионита

Ионит	Расчи- танная теор. обменна я емкость мг-кв/г	Статичес- кая обменная ёмкость по 0,1н. раствору NaOH мг-экв/г	Динамическая обменная емкость мг- экв /г в растворе 0,1 н. NaOH	Удельный объем набухшего ионита мл/ гр	
				H-форма	Na-форма
-Н в форме ионита	5,88	5,88-6,67	1496	3,58- 3,89	5,1 -5,56

В ионообменных полимерах ионный обмен происходит в гетерогенных системах, состоящих из растворенных зерен ионита и раствора электролита. Способность ионов ионита в растворе полностью обмениваться со своими противоионами зависит от его функциональных групп и в значительной степени от способности ионита набухаться. Набухание в основном зависит от количества агента и степени связывания. С увеличением количества акриловой кислоты увеличивается степень сшивки и, соответственно, уменьшается усадка (табл. 3). Кроме того, проницаемость зависит от природы ионита, количества ионогенных групп в ионите. Чем больше ионообменных гидрофильных групп содержит ионитная матрица, тем больше набухание.

Таблица 3

Основные свойства катионита

№	Свойства ионита	тип катиона:		
		винилморфо лин- акриловая кислота-КК	винилпиридин -АК-КК	Контрольная - КБ-4
1.	Общая масса, г/мл	0,6	0,78	0,6-0,55
2.	Удельный объем набухшего в воде ионита, мл/г			
	Н - форма	3, 58 -3,8 2	2,5 1	2,5 3 -2, 28
	Na - форма	5, 1 -5,5 1	3, 48 -4, 1	4, 1 -4,2 5
3.	Ионогенные группы	-COOH, -H	-COOH, -H	-COOH
4.	Статическая обменная емкость в 0,1 н. растворе NaOH, мг-экв/г	5,82-6,4	4,6-6,8	4,4-5,0
5.	Статическая емкость в 0,1 н. растворе MgCl ₂			
	Н – форма, мг-экв/г	3,2-3,0	2,8	2,8-3,0
	Na – форма, мг-экв/г	4,5-5,0	3,8-4,0	4,2-4,5
6.	Статическая емкость в 0,1 н. в растворе CaCl ₂			
	Н-форма, мг-экв/г	3,5-4,2		3,2-4,0
	Na-форма, мг-экв/г	6,0-6,5		6,2-6,6
7.	Статическая емкость в 0,1 н. растворе CuSO ₄ (C _{исх} = 1 г/л)	2,8-3,0	1,62	2,1-1,8
	Na-форма, мг-экв/г			
8.	Статическая емкость в 0,1 н. растворе NiSO ₄ (C _{исх} = 1 г/л)	2,6-2,8	1,08	2,6-3,0
	Na-форма, мг-экв/г			
9.	Механическая прочность %	95-98	96-98	96-98

Диссоциация в ионитах зависит от типа ионогенного катионита, так как катионит слабокислотный, а степень диссоциации функциональных групп в полимере RN-типа очень мала. В ионитной фазе осмотическое давление и электростатическое отталкивание матричных ионов низкие, вследствие чего снижается способность этих ионитов к образованию R-H. По мере перехода ионита в солевую форму концентрация ионов увеличивается, что приводит к увеличению осаждения катионита.

Поскольку степень диссоциации катионита в водородном и солевом типах различна, энергия воды в ионитной фазе также различна. Это различие было подтверждено при изучении процесса тушения различных типов катионов, синтезированных на основе винилморфолина и акриловой кислоты.

В табл. 3 представлены основные свойства образовавшегося катионита. Как видно из данных этой таблицы, полученный катионит обладает очень хорошими сорбционными свойствами по отношению к ионам меди, никеля,

кальция и магния. В связи с этим представляло интерес изучение сорбции этих ионов полученным карбоксикатионитом в зависимости от уровня рН среды и ионной формы ионита. Изучена сорбция ионов магния, кальция, меди и никеля с исходной концентрацией 1 г/л на полученном катионите типа RH и R-Na. Важным фактором, влияющим на обменную способность слабокислотного катионита, является рН среды.

Изучение сорбции ионов металлов на разработанном катионите. Среди полимерных катионов выделяются катионы N-типа, поскольку они обладают способностью выборочного сорбирования металлов и органических веществ, а так же находят применение в различных областях. Специфичность этого катионита зависит от валентности обмениваемых ионов на значение рН среды. Среди основных химических свойств ионита практическое значение имеет тот факт, что ионообменная емкость велика, и она характерна для оценки эксплуатационных характеристик ионита. Его величина в основном зависит от количества ионогенных групп ионита, степени их диссоциации, а также от природы и концентрации обмениваемых ионов. Величина ионообменной емкости карбоксикатионита в основном определяется концентрацией ионов водорода и других катионов в растворе.

Таблица 4

Сорбция ионов некоторых металлов карбоксильным катионитом

Нет.	Исходная концентрация исследуемых ионов, С = 1 г /л	тип R-H	тип R- Na
1.	Магний хлорид	3,11 – 3,21	4,48 – 4,95
2.	Кальций хлорид	3,53 – 4,27	5,98 – 6,61
3.	Никель сульфат	1,81 – 2,09	2,23 – 2,48
4.	Сульфат меди	2,28 – 2,65	3,3 – 3,71

В карбоксильном катионите на основе акриловой кислоты и винилморфолина изучены его сорбционные свойства по отношению к некоторым ионам металлов в зависимости от ионной формы катионита. Из данных табл. 4 видно, что используемый катионит типа R-Na (солевой) обладает более высокой сорбцией к исследуемым ионам, чем ионит типа RH, что согласуется с установившимися к тому времени закономерностями. Известно, что обменные группы обладают слабыми кислотными свойствами и находятся в недиссоциированном состоянии в растворах с рН = 3 и ниже.

С увеличением значения рН раствора увеличивается степень диссоциации карбоксильных групп, в результате чего увеличивается обменная способность карбоксильного катионита. В табл. 5 представлены результаты сорбции ионов кальция, магния, меди и никеля в зависимости от значения рН среды. Как видно из данных табл. 5, полученный катионит значительно лучше поглощает ионы исследуемых металлов в виде Na из слабых кислых и щелочных растворов. Помимо статической обменной емкости нами была изучена также сорбция ионов меди в динамических условиях, которая зависит от ионной формы катионита, скорости потока и других факторов.

Таблица 5

Катионная сорбция некоторых ионов металлов в зависимости от рН среды ($C_{исх}=1$ г/л)

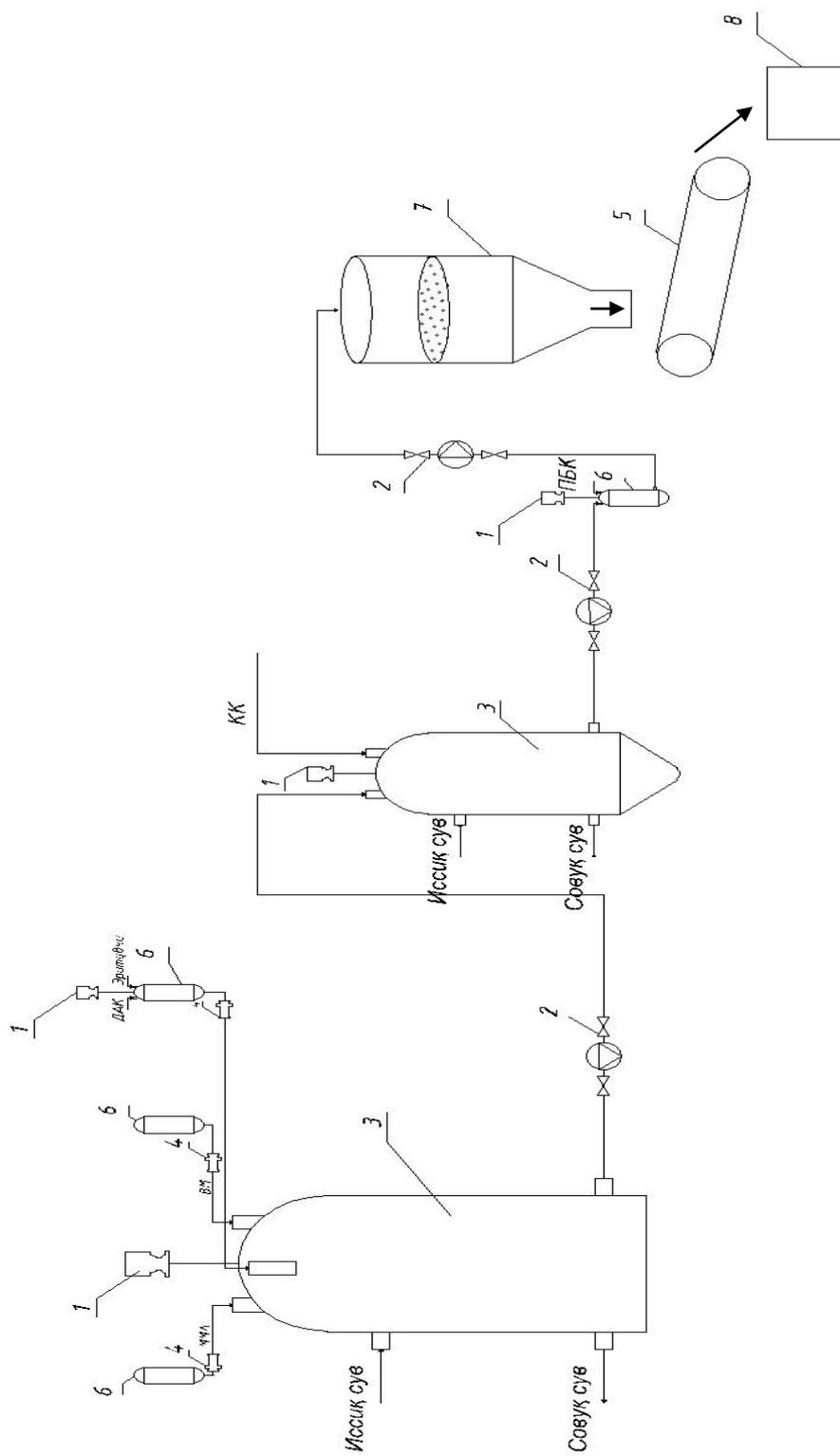
Ионы металлов		Сорбированная	
		рН=5,6	рН=11
Кальций	Na -форма	3,5-4, 1	6, 1–6 , 5
	H-форма	3,0 до 3,5 _	3, 9 - 4 , 3
Магний	Na -форма	2,6 - 2,8 _	4,5 – 4,8
	H-форма	1,4 - 1,6	2,1 – 2,2
Медь	Na форма	3 , 08 – 3 , 55	4, 1 – 4, 5
	H-форма	2,1 - 2,5	2,6 – 3,0
никель	Na форма	2 , 12 – 2, 8	3, 4 – 4,0
	H-форма	1, 7 – 1,8	3, 2 - 2,8

При одинаковом расходе Na-форма имеет более высокую сорбционную емкость по ионам меди, чем H-форма, которая составляет 170,6 мг/г и 148 мг/г соответственно. Десорбцию адсорбированных ионов меди проводили двумя нормальными растворами серной кислоты к адсорбированным ионам меди через слой ионита. Десорбция ионов меди составила 92%. Данные, полученные при изучении сорбции ионов некоторых металлов, показывают возможность использования полученного катионита в процессе сорбции ионов этих металлов из различных вод.

Технология получения сополимеров. Первая стадия производства гибридных ионитов основана на радикальной полимеризации, при которой олигомеры синтезируются с участием инициатора. В полученном олигомере и матрице коллоидного кремнезема создается гибридный ионит (рис. 5). В технологической схеме 3 емкости (6) заливают продукты в реактор (3) через дозаторы (4). Первый контейнер содержит акриловую кислоту, второй контейнер содержит винилморфолин, а третий контейнер содержит инициатор ДАК, приготовленный в растворителе. После того, как дозаторы засыпают в реактор необходимое количество веществ, смеси в реакторе перемешиваются с помощью мешалки (1) и создается необходимая температура. Через определенное время необходимое количество полученного сополимера направляют во второй реактор, и после того, как дозатор (4) насыпает требуемый коллоидный кремнезем, ему придают необходимую температуру путем перемешивания миксером (1).

Таблица 6

Материальный баланс расхода продуктов	
Название сырья	кг
Морфолин	125
Карбит	500
Гидроксид калия	10
ДАК	0,1
Акриловая кислота	25
Коллоид кремнезоля	800
итого:	1460



1-механическая мешалка; 2-насос; 3-реактор; 4-дозатор; 5-элеватор; 6-ёмкость; 7-гранулятор; 8-расфасовщик

Рис. 5. Технология получения гибридного ионита.

Полученная композиционная смесь смешивается с ПБК (6), с помощью насоса направляется в гранулятор (7), а готовый гранулированный продукт направляется на элеватор (5) и затем фасуется на упаковочную машину. Сырье, расход материалов и материальный баланс на производство 1000 кг ионита представлены в таблице 6.

Из 1400 кг сырья получают 1000 кг ионита за счет выхода 68-70% в проведенных реакциях. Исходя из расчетов, эффективность 1 600 000 сум на тонну по сравнению с самым дешевым ионитом, а при загрузке 8 тонн ионита в один реактор умягчения воды можно достичь экономической эффективности 12 800 000 сум на один реактор.

ВЫВОДЫ

1. Получено органо-неорганические гибридные композиты с участием сополимеров ВПир-ММА, ВПир-АК, ВМ-АК, ВМ-ММА методом золь-гель синтеза на основе коллоидного кремнезота.

2. Определено повышения температуры стеклования и разложения при увеличении в системы количества коллоидного кремнезота, обеспечивает их высокую термическую и химическую стабильность за счет формирования органических сополимеров из трехмерного диоксида кремния прочно связанного со структурой композитов.

3. Определено, гетероциклические мономеры проявляют более высокую реакционную способность по сравнению с их сомономерами, и было установлено, что выход зависит от количества ВМ, достигнуто выхода 70 % новых сополимеров ВПир-ММА, ВПир-АК, ВМ-АК, ВМ-ММА радикальной сополимеризации в растворе ДМФА при 60 °С в течение 6 часов в присутствии инициатора.

4. Гибридные композиты на основе ВПир-ММА, ВПир-АК, ВМ-АК, ВМ-ММА и КК проявляют высокую сорбционную активность по отношению к ионам кальция, магния, меди, никеля и железа в кислых и щелочных средах. Наибольшие значения сорбционной емкости и коэффициента межфазного распределения показаны в системе ВМ-АК-КК за счет карбоксильных и гидроксильных групп, коэффициент статического сорбционного поглощения в 1,24 раза, механическая прочность в 1,22 раза лучше.

5. На основе продуктов гидролитической поликонденсации синтезированных азотсодержащих сополимеров с коллоидным кремнезолом обоснована технология получения нового гибридного композита со свойствами катионпроводящих материалов, а эффективность на 1 тонну ионита составляет 1 600 000 сум.

6. Определено изменения механизма адсорбции ионов металлов композитов на основе сополимеров ВМ-ММА-КК и ВМ-АК-КК с температурой, при испытаниях в «ЦНИЛ ГП Навоийский горно-металлургический комбинат» высокой механической прочности и сорбционное поглощение таких ионов, как медь, алюминий, никель, а также отличается инертностью в активных средах.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES DSc.03.30.2019.T.04.01 UNDER
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

BUKHARA ENGINEERING-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

OSTONOV FIRUZ ISTAM UGLI

**OBTAINING, PROPERTIES AND TECHNOLOGY OF HYBRID
COMPOSITES BASED ON CREMNESOL AND (OLIGO)POLYMERS**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

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

Tashkent - 2023

The theme of dissertation of doctor of philosophy (PhD) on the technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of higher education, science and innovations of the Republic of Uzbekistan under number B2022.2.PhD/T2783.

The dissertation was completed at the Bukhara engineering-technological institute.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (abstract)) on the Scientific Council website www.tkti.uz and on the website of «ZiyoNet» information and educational portal www.ziynet.uz

Scientific advisor: Akhmedov Vokhid
Candidate of Technical Sciences, professor

Official opponents: Adilov Ravshan
Doctor of Technical Sciences, professor
O'rinov Ulug'bek
Doctor of Technical Sciences, professor

Leading organization: National University of Uzbekistan

The defense will take place on «13.03» 2023 in «9⁰⁰» at the meeting of Scientific Council DSc.03.30.2019.T.04,01 at the Tashkent chemical-technological institute (Address: 100011, Uzbekistan, Tashkent, A.Navoi street. 32. Phone: (+998 71) 244-79-21; fax: (+998 71) 244-79-17; E-mail: tkti_info@edu.uz).

The doctoral dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of Tashkent chemical-technological institute under 431 (Address: 100011, Uzbekistan, Tashkent, A, Navoi street. 32. Phone.: (+998 71) 244-79-21).

The abstract of the dissertation has been distributed on «14.03» 2023
Protocol at the register dated «14.03» 2023



S. Turobjonov
S. Turobjonov
Chairman of the scientific Council
on awarding scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

Kh. Kodirov
Kh. Kodirov
Scientific Secretary of the scientific Council for
awarding the scientific degrees
Doctor of Chemical Sciences, docent

G. Rakhmonberdiyev
G. Rakhmonberdiyev
Chairman of the Scientific Seminar at the
Scientific Council for the Award of the scientific Degrees,
doctor of chemical sciences, professor

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙЎХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Остонов Ф.И., Ахмедов В.Н. Производство новых видов гибридных композитов// Научный вестник Наманганского государственного университета. 2021 г. №9 –с. 44-48. (02.00.00. №18)

2. Ахмедов В.Н., Остонов Ф.И., Дустов Х.Б. Кремнийорганик бирикмалар билан модификацияланган акрил бирикмаларининг олиниши // “Фан ва технологиялар тараққиёти” Илмий – техникавий журнал. - 2021. - №2 – 24-30 б. (02.00.00, №14);

3. Ostonov Firuz, Akhmedov Vohid. Synthesis of ionites based on cremnisole // Universum: технические науки. 2022. №4-13 (97). С.19-22. (02.00.00. №1)

4. Ostonov Firuz, Akhmedov Vohid. Synthesis and properties of complex forming ionites // Universum: технические науки. 2023. №2(107). С.48-51. (02.00.00. №1)

II бўлим (II часть; II part)

5. Ostonov F., Akhmedov V. Synthesis of copolymers based on nitrogen-containing heterocyclic compounds and their properties// EPRA International Journal of Multidisciplinary Research. -2022. Volume-8: Issue: 7. –р. 412-415. India ISSN: 2455-3662. SJIF. IF-8.205

6. Остонов Ф.И., Ахмедов В.Н. Винилморфолин иштирокида гибрид полимер композит олиш / Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари. Мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани тўплами. Бухоро. 2020 й. 404-405 б.

7. Остонов Ф.И., Ахмедов В.Н. Гибридные композиты на основе морфолина /Materiale conferinței științifice și practice internaționale «Modalități conceptuale de dezvoltare a științei moderne» Ruminiya. 2020.Volumul 2. -С. 38-42

8. F.I. Ostonov, I.O. Hojiev, V.N. Akhmedov, G'.Q. Shirinov, S.I. Nazarov. Synthesis of composite ion exchanger based on nvinylmorpholine and acrylic acid / «Actual problems of the chemistry of natural compounds» scientific conference of young scientists. Tashkent. 2022. –С. 209.

9. Остонов Ф.И., Ахмедов В.Н. Синтез ионитов на основе кремнезоля и олигополимеров / Сборник материалов Республиканский научно-практической конференции. «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» Ташкент. 2022 г.– С. 112-114

10. F.I. Ostonov, V.N. Akhmedov, B.B. Olimov. Preparation of hybrid composites by sol-gel method and analysis of its properties/«Science in the environment of rapid changes» Proceedings of the 1st International Scientific and Practical Conference. Brussels, Belgium. 2022 y.-P. 256-259.

11. Оstonов Ф.И., Ҳожиев И.О., Ахмедов В.Н., Назаров С.И. Коллоид кремнезоль ва органик полимерлар асосида синтез қилинган гибрид композитларнинг ИК спектрал таҳлили //Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами «Кимё-технология соҳасида фан ва таълимни ривожлантириш тенденциялари» Тошкент. 2022 г.–С. 23-24

Автореферат “Кимё ва кимёвий технология” журнали тахририятида тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлари ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 84x601/16. «Times New Roman» гарнитураси.

Рақамли босма усули. Times гарнитураси.

Шартли босма табоғи: 2,75. Адади 100. Буюртма

№ ____.

Гувоҳнома № _____

“Тошкент кимё технология институти” босмаҳонасида чоп этилган.

Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.