

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

на правах рукописи
УДК 541.64:678.745.547.235

РУСТАМОВА НАРГИЗА МАХАММАСИДИҚ ҚИЗИ

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ
ОСНОВАНИЯМИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛУЧЕННЫХ АНИОНИТОВ**

5A140501- Химия (по отраслям науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискании академической степени
магистра

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Мухамедиев М.Г.

Ташкент – 2014

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

қўлёзма ҳуқуқида
УДК 541.64:678.745.547.235

РУСТАМОВА НАРГИЗА МАХАММАСИДИҚ ҚИЗИ

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ АЗОТ ТУТГАН АСОСЛАР БИЛАН
МОДИФИКАЦИЯСИ ВА ОЛИНГАН АНИОНИТЛАРНИНГ ФИЗИК-
КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

5A140501 – Кимё (фан йўналишлари бўйича)

МАГИСТР
академик даражасини олиш учун ёзилган
ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар:
Кимё фанлари доктори,
профессор
Мухамедиев М.Г.

Тошкент – 2014

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА I.	
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
<i>ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АНИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ</i>	<i>10</i>
ГЛАВА II.	
ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	24
2.1. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	
АММИАКОМ	24
<i>а) Влияние концентрации модифицирующего агента на процесс модификации ПВХ аммиаком</i>	<i>25</i>
<i>б) Влияние температуры реакции на процесс модификации ПВХ аммиаком</i>	<i>29</i>
<i>в) Влияние продолжительности времени на процесс модификации ПВХ аммиаком</i>	<i>31</i>
<i>г) Влияние растворителя на процесс модификации ПВХ аммиаком</i>	<i>32</i>
<i>д) Влияние модуля ванны на процесс модификации ПВХ аммиаком</i>	<i>32</i>
<i>е) Потенциометрическое титрование анионита П-МДА-1</i>	<i>33</i>
2.2. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ	37
<i>а) Влияние концентрации модифицирующего агента на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином</i>	<i>37</i>
<i>б) Влияние температуры реакции на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином</i>	<i>41</i>
<i>в) Влияние продолжительности времени реакции на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином</i>	<i>42</i>
<i>г) Влияние растворителя на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином</i>	<i>43</i>

д) Влияние модуля ванны на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином	44
е) Потенциометрическое титрование анионита П-МДА-6	45
2.3. ХЕМОСТОЙКОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ АНИОНИТОВ	49
2.4. ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ИОНИТОВ.....	51
ГЛАВА III.	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	53
3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ РЕАКТИВОВ	53
3.2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА.....	53
3.3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	54
ВЫВОДЫ.....	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	64

Перечень сокращений

ПВХ – поливинилхлорид

ГМДА – гексаметилендиамин;

СОЕ – статическая обменная емкость;

ДОЕ – динамическая обменная емкость;

П-МДА-1 – продукт модификации поливинилхлорида аммиаком;

П-МДА-6 – продукт модификации поливинилхлорида
гексаметилендиамином

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность исследований по данной проблеме: В настоящее время количество используемых в различных отраслях ионитов, иначе ионообменных веществ и материалов очень велико и разнообразно, а ионный процесс быстро и всесторонне входит в различные сферы человеческой деятельности. Успешное решение проблем получения ионообменных материалов и применение их в качестве различного рода сорбентов важно для создания новых эффективных ионообменных технологий в гидрометаллургии. Их можно использовать также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими являются ионы тяжёлых металлов. Сорбционные свойства материалов зависят от их строения и физико-химических свойств. Следовательно, при использовании новых анионообменных материалов для разработки различных технологий актуальным является изучение их физико-химических свойств.

Одним из направлений синтеза перспективных сорбентов является модификация различных промышленных полимерных материалов. В результате модификации изменяется строение не только органической матрицы, но и состав функциональных групп, что позволяет получать сорбенты с повышенными селективными и избирательными свойствами, которые используются для концентрирования, разделения и извлечения металлов из разбавленных растворов. Проведение сорбции с участием иммобилизованных реагентов позволяет совместить процессы концентрирования и аналитического определения.

Востребованность исследований по модификации поливинилхлорида азотсодержащими основаниями и физико-химические свойства полученных анионитов обусловлено тем, что в Республике Узбекистан отсутствует производство таких материалов и все используемые сорбенты импортируются из-за рубежа. Учитывая то, что на ОАО «НАВОИАЗОТ» налаживается производство поливинилхлорида проведение исследований по

созданию отечественных анионитов будет ещё одним шагом в решении задач поставленных правительством Республики по локализации производства и выпуска импортзамещающей продукции.

Целью диссертационной работы является модификация поливинилхлорида азотсодержащими основаниями и изучение физико-химических свойств полученных анионитов.

В связи с поставленной целью задачами диссертационной работы были:

- Получение гранулированных анионообменных материалов на основе поливинилхлорида, модификацией его аммиаком и гексаметилендиамином.
- Доказательство предполагаемой структуры ионитов.
- Выявление физико-химических свойств синтезированных анионитов.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ отражена в следующем проекте: ГНТП 12-61 «Разработка технологии извлечения галогенов из попутных вод нефтегазовых скважин ионообменными сорбентами на основе местного сырья» (2012-2014 гг.).

Объект и предмет исследования. Объектом исследований является поливинилхлорид, иониты на основе поливинилхлорида. Предмет исследования: химические превращения полимеров, физико-химические свойства анионитов.

Методы исследований. В процессе исследования применены современные теоретические и экспериментальные методы такие, как ИК - спектроскопия, потенциометрия и т.д.

Научная новизна работы: Впервые проведена модификация поливинилхлорида аммиаком и гексаметилендиамином и получены гранулированные анионообменные материалы. Выявлена взаимосвязь между структурой и физико-химическими свойствами полученных анионообменных

гранулированных сорбентов. Хемостойкость исследуемых сорбентов к различным средам, в том числе и к сильным окислителям проявилась в возможности многократного использования этих материалов. Устойчивость сорбента к сильным окислителям выразилась в его сорбционной способности к ионам хрома (VI).

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

полученные анионообменные гранулированные материалы сорбируют ионы Cr(VI) и по своим сорбционным свойствам сопоставимы с зарубежными аналогами, используемые для извлечения ионов Cr(VI); показана возможность их применения в гидрометаллургии на примере извлечения молибдена из технологических растворов ОАО АГМК.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с применением современных методов исследования, таких как ИК, УФ - спектроскопия, т.д. Выводы в работе сделаны на основе результатов обработанных с использованием уравнений используемых в современных теориях кинетики и термодинамики процессов, молекулярной адсорбции и ионного равновесия.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Теоретическая значимость полученных результатов исследования заключается в том, что эти исследования привели к выявлению фундаментальных аспектов получения анионообменных гранулированных материалов на основе поливинилхлорида.

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные анионообменные гранулированные материалы рекомендованы для извлечения ионов хрома (VI) из сточных вод.

Внедрение результатов исследования. Осуществлено внедрение результатов исследования получением патента зарегистрированного в Агентстве интеллектуальной собственности Республики Узбекистан:

Способ получение ионообменных гранулированных материалов // Патент № IAP 2010 0255. Оpubл. 27.09.2012 г.

1. **Апробация работы.** Основные результаты по материалам диссертации представлялись на: международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». Навои. 2013.; «Исследование сорбции молибдена из технологических растворов АГМК»; в научно-техническом журнале «Химия и химическая технология». 2014. №2; «Исследование сорбции редких металлов из технологических растворов АГМК новыми ионитами»

Опубликованность результатов. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, в том числе 2 статьи опубликованы в международных журналах, интеллектуальный приоритет исследований защищен 1 патентом Республики Узбекистан.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 63 страницы, содержит 17 рисунков, 11 таблиц и состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложения.

I. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АНИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ

(Литературный обзор)

Широкое использование сорбционных методов в гидрометаллургии при переработке полиметаллических руд, в процессах разделения и очистки ионов тяжелых и благородных металлов, очистки сточных вод, в фармакологии и медицине, прежде всего связано с созданием большого ассортимента ионообменных смол, отвечающих специфическим требованиям. Уникальные свойства ионообменных материалов обусловили за сравнительно короткий срок широкое их использование в различных отраслях промышленности. [1]. Тем не менее, в производстве ионообменных материалов есть еще много нерешенных проблем.

Удивительное многообразие таких полимеров, а особенно их благоприятные эксплуатационные характеристики обеспечили успешное применение новых сорбентов для решения широкого диапазона научных и практических задач. Так, например, иониты, рекомендуемые для пульповых процессов, должны иметь определенный размер гранул (не менее 0,63 мм), высокую механическую прочность; в процессах перечистки используются иониты с высокой химической стойкостью, а для сорбции благородных и тяжелых металлов требуются полифункциональные иониты с определенной микроструктурой полимерной матрицы.

В процессе эксплуатации ионитов наряду с ионообменными свойствами большое значение придается физико-химическим характеристикам ионита. Для расчета экономической эффективности применения ионообменных материалов в промышленности важно четко представлять себе механическую прочность ионита при истирании, если имеется в виду пульповый процесс, и прочность гранул при изменении набухаемости ионита (осмотическая устойчивость), если при эксплуатации последний подвергается попеременной обработке растворами кислот и оснований.

Химики ежегодно синтезируют множество новых ионообменных полимеров, проверяя их соответствие предъявляемым требованиям с помощью комплекса методов испытаний, включающего исследование химической и термической стойкости, констант ионизации, механической прочности и ряда более привычных показателей: обменной емкости, плотности, набухаемости и др. Следуя потребностям производства, ученые разработали множество методов испытания и исследования ионообменных материалов.

В настоящее время выпускаются иониты гелевой и макропористой структур. Гелевые иониты характеризуются большей обменной емкостью, чем макропористые, но уступают им по осмотической стабильности, механической прочности. Иониты макросетчатой и изопористой структур характеризуются высокой набухаемостью, но менее подвержены отравлению органическими ионами, обладают лучшими кинетическими свойствами.

Известен способ получения ионитов на основе хлорметилированного сополимера стирола путем обработки рядом аминов (диметиламином, триметиламином, пиридином, полиэтилен-полиаминами) [2]. Однако иониты полученные известным способом, не способны к селективному извлечению ионов Cu^{2+} из смеси ряда элементов в растворе.

В работе [3] был получен анионит путем аминирования хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом, отличающийся тем, что с целью придания аниониту селективности по иону меди, аминирование осуществляли аллиламином. Полученные по такому способу сорбенты содержат ионогенную группу с винильной связью. Наличие винильной группы придает селективность сорбенту при использовании в технологии извлечения меди. Исследования сорбционных свойств полученного ионита показали, что статическая обменная емкость (СОЕ) по иону меди из 0,1 М сульфатных растворов Cu , Cd , Ni 5,1 мг·экв/г. Работа относится к способам получения ионообменных материалов и может

быть использовано в водоподготовке и в гидрометаллургии цветных металлов для селективного извлечения меди.

Патентован метод [4] получения сильноосновного гранулированного целлюлозного анионита путем эмульгирования раствора производного целлюлозы с последующим аминированием и сшиванием, отличающийся тем, что с целью упрощения и сокращения времени осуществления способа, в качестве производного целлюлозы используют оксиэтилцеллюлозу, а аминирование и сшивание проводят непосредственно в эмульсии смесью эпихлоргидрина и N,N-диметилбензиламина и оксиэтилцеллюлозы, равном соответственно 1-6:8,1:1. Полная обменная емкость полученного анионита составляет 0,5-2,4 мг·экв/г. Емкость по сильноосновным группам составляет 55-60% от полной обменной емкости. Работа относится к получению полимерных ионитов на основе производных целлюлозы, которые могут быть применены в качестве сорбентов для колоночно-жидкостной хроматографии.

Также известен способ [5] получения сильноосновного гранулированного целлюлозного анионита путем аминирования низкомолекулярной целлюлозы гидрохлоридом хлорэтилдиэтиламина, кватернизации введенных третичных аминогрупп окисью пропилена с последующим гранулированием и сшиванием полученного продукта. Недостатком этого способа является многостадийность и большая продолжительность.

Наиболее близким к предлагаемому выше по технической сущности и достигаемому результату является способ получения сильноосновного гранулированного целлюлозного анионита путем эмульгирования раствора производного целлюлозы (вискозного или медноаммиачного раствора целлюлозы в дихлорэтаноле или толуоле соответственно), с последующим аминированием и сшиванием [6].

По этому способу эмульгирование указанных растворов производят в присутствии эмульгаторов, после чего высаждают образовавшиеся гранулы

путем добавления кислот. Высаженные гранулы отделяют, промывают и сушат в течение 4-х ч при 50°C. Полученную регенерированную гранулированную целлюлозу диспергируют в среде толуола и аминируют гидрохлоридом хлор-этилдиэтиламина в присутствии едкого натра в течение 15 ч. Введенные третичные аминогруппы кватернизируют окисью пропилена в течение 10 ч. Обменная емкость по лученного анионита равна 1,0 мг-экв/г. Диаметр гранул — 0,056—0,315 мм.

Затем гранулы пропитывают 0,5 М раствором едкого натра, диспергируют в толуоле и сшивают эпихлоргидрином в течение 50 мин. Недостатком этого способа является многостадийность и большая продолжительность.

В работе [7] описано получение сильноосновного анионита. Способ позволяет увеличить стойкость анионитов к термогидролизу (снижение обменной емкости после гидролиза при 125°C в течнии 24 ч на 12-15% вместо 48-50%) и сократить расход реагентов на регенерацию и отмывку в 1,5 раза за счет использования гидрокси- или эпоксиалкил(мет)акрилат в качестве полярного мономера при сополимеризации с ним стирола и дивинильного соединения с последующим хлорметилированием и аминированием сополимера.

С целью получения анионитов были проведены множество химических превращений ПВХ, сопровождающие его дехлорирование: были использованы такие химические подходы такие как замещение, восстановление, прививка, сшивка и разложение.

В большинстве случаев модификация ПВХ через образование группировок $C_{\text{ПВХ}}-X$, где $X=N, O, S$ протекает легче, чем при использовании группировки $C_{\text{ПВХ}}-C$. Авторы [8] синтезировали amino-ПВХ восстановлением NO_2 -ПВХ гидразином в 2-бутоксиэтанол в качестве растворителя и в присутствии системы Pd/C в качестве катализатора (схема1).



Схема №1

Показано, что NH_2 -ПВХ является водорастворимыми и имеет физические свойства, аналогичные чистому поливиниламину.

NO_2 -ПВХ и NH_2 -ПВХ были получены с высокой степенью модификации (73%) реакцией ПВХ с NaNO_2 в ТГФ или смеси диметилформамид (ДМФ) /диметилсульфоксид (ДМСО). Относительно нитрования ПВХ (механизма его протекания), авторы считают, что оно протекает не как прямое замещение атома Cl на группу NO_2 ; вначале отщепляется HCl , а затем следует присоединение NO_2 по образовавшейся двойной связи.

Известно, что фуллерен C_{60} обычно прикрепляется к полимерной матрице через азидную функцию- N_3 [9,10] Например, авторы [11] азидировали ПВХ азидом натрия в ДМФ (схема 2). Степень азидирования 20% достигалась при времени реакции 2,5 часов и при 60°C . N_3 -ПВХ был подвергнут реакции с C_{60} с образованием C_{60} -ПВХ.

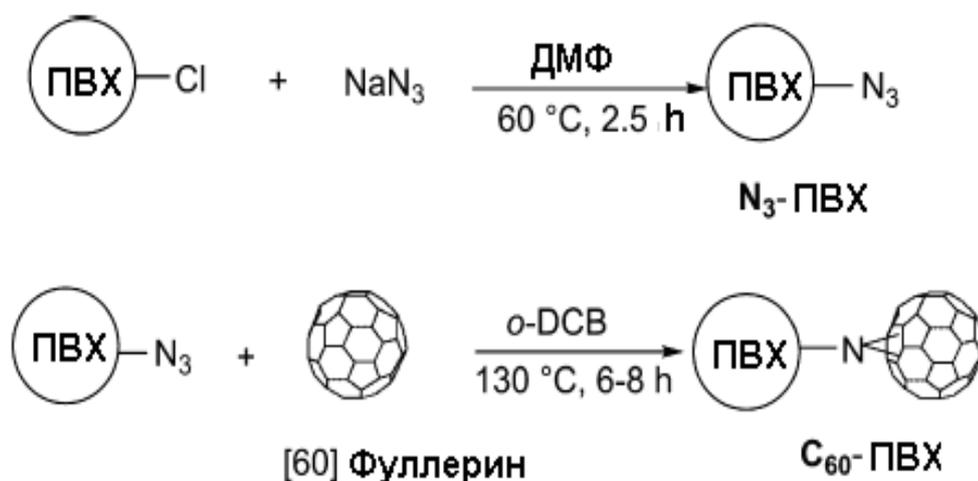


Схема №2

Степень связывания C_{60} составляла 0,79-1,88% для продолжительности реакции 6 и 8 часов соответственно. В ходе реакции не проходило разложения ПВХ, что подтверждалось постоянством Mg последнего. Полученный C_{60} -ПВХ проявлял фотолюминесцентные свойства и совмещался как с ПВХ, так и C_{60} .

Авторы [12] провели азидирование ПВХ-пленок в системе растворитель/не растворитель. Степень азидирования достигала 60 мол % после выдерживания 50 часов. Азидирование в системе растворитель/не растворитель типа $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ было исследовано в зависимости от объемного состояния компонентов системы $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$, температуры и толщины пленки. Показаны, что содержание H_2O должно быть меньше 33 об.% и при этом отсутствовало протекание побочных реакций или разложение ПВХ. Показано, что чем больше степень набухания пленок ПВХ тем больше максимальная степень модификации. С другой стороны степень превращения была больше при более высоких температурах и продолжительности реакции; например, она составила 5,5 мол% при 60°C и 50 часов и 6 мол% при 60°C и 200 часов.

Исследование показало, что степень азидирования не зависит от толщины пленки и при этом пленки остаются совершенно прозрачными и

их поверхность остается неповрежденной. Таким образом азидирование в системе растворитель/не растворитель протекало намного лучше, чем в случае исследованных систем и методов.

С. Лакшми и др. [13] азидировали поверхность пластифицированного ПВХ азидом натрия в присутствии бромиды тетрабутиламмония. Были получены N_3 -ПВХ и соответствующий сшитый ПВХ (cross-ПВХ) и исследовали сшитой ПВХ на бактериальную адгезию.

В другой работе Мартинез и др. [14] исследовали стереоселективность нуклеофильного замещения ПВХ при прививки полистирола (ПС) через азидные группы (схема 3). Азидирование ПВХ проводили к Аз-ПВХ со степенью замещения, не превышающей 7% при продолжительности реакции 250 часов, что указывает на низкую нуклеофильность иона N_3^- . При нагревании Аз-ПВХ со стиролом получили привитый сополимер ПВХ-ПС со степенью прививки 20 и 7,5% соответственно при проведении реакции в вакууме или в инертной атмосфере.

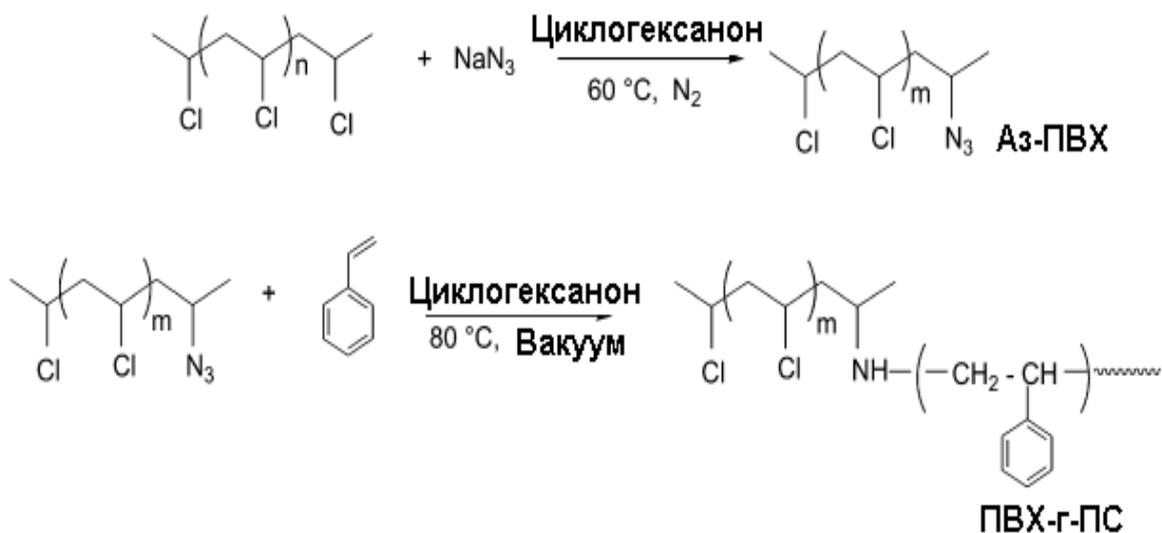


Схема №3

Авторы [15] синтезировали ПВХ с прикрепленными триазилами и оксазолинонами фиксированием п-фенилендиамина на ПВХ матрице с образованием сополимера ПВХ-виниламин (anil-PVC) со степенью

функционализации 70%. Первичная аминогруппа полученного сополимера диазотировалась и затем протекала реакция с гиппуровой кислотой с образованием оксазол-ПВХ – Oxazol-PVC со степенью модификации 64%. Триазолсодержащий ПВХ был получен реакцией Oxazol-PVC с анилином и его производным (схема 4), причем конверсия в соответствующие Triazol-PVC составила 67; 71 и 78% для производных анилина, где R=o-NH₂; p-NH₂ и p-OH соответственно. Все синтезированные модификации ПВХ Anil-PVC, Oxazol-PVC и Triazol-PVC были испытаны на их способность извлекать ионы Cu(II) и ИК анализ показали, что они действительно способны хелатировать эти ионы.

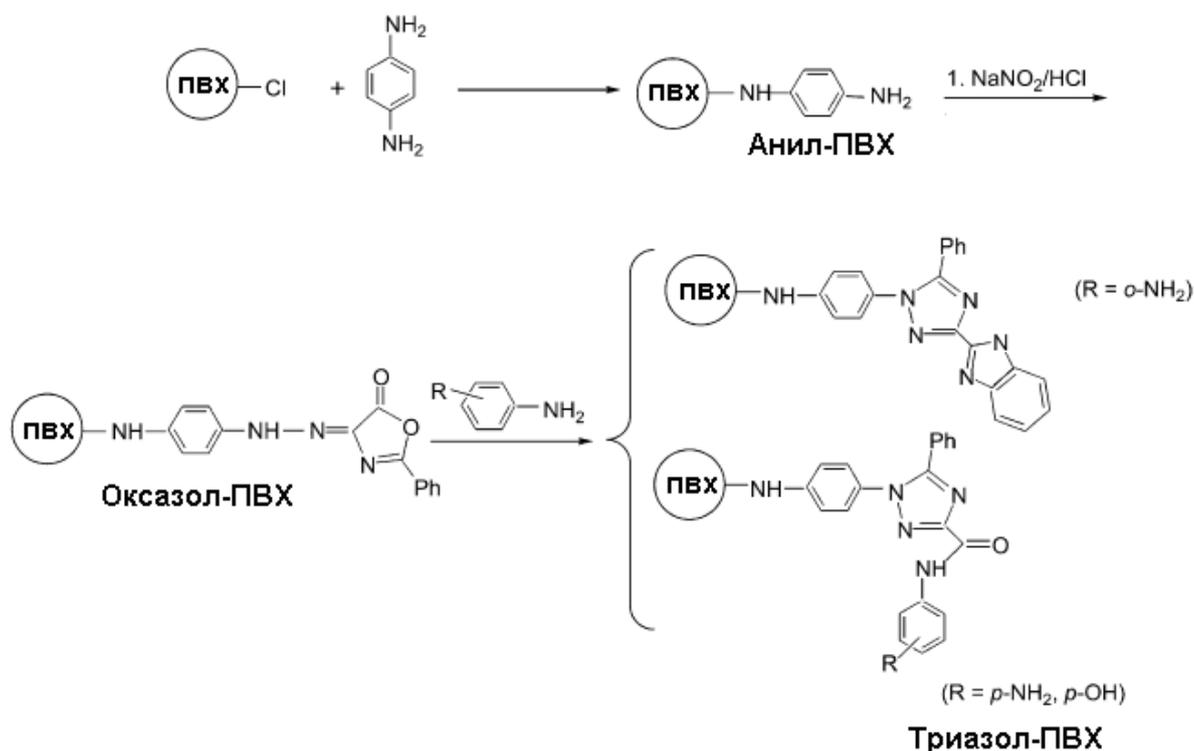


Схема № 4

Авторы [16] ввели триазол и тетразол в матрицу ПВХ (схема 5) в присутствии растворителя. Реакции ПВХ с солями тетразола М-Тет (M=Na, K, Li) и триазола привели к образованию Триазол-ПВХ – Тетразол-ПВХ. Было изучено влияние природы растворителя противоион в соли (т.е. природы щелочного металла), температуры и продолжительности реакции на

степень замещения. Оптимальная степень замещения 72% для Na-Тет достигалась при следующих условиях: растворитель ДМФ, МР; температура 90° и продолжительность реакции 27 часов и соотношение компонентов 1:2. реакционная способность М-Тет располагалась в ряд: Na-Тет > К-Тет > Li-Тет; наихудшим растворителем оказался растворитель ДМСО, при котором степень замещения составила лишь 5,4%. При температурах выше 90°С проходило дегидрохлорирование. Тетразол-ПВХ значительно растворялся в ДМФ, ДМСО, МР, в то время как поли(1-винилтетразол) оказался практически нерастворимым.

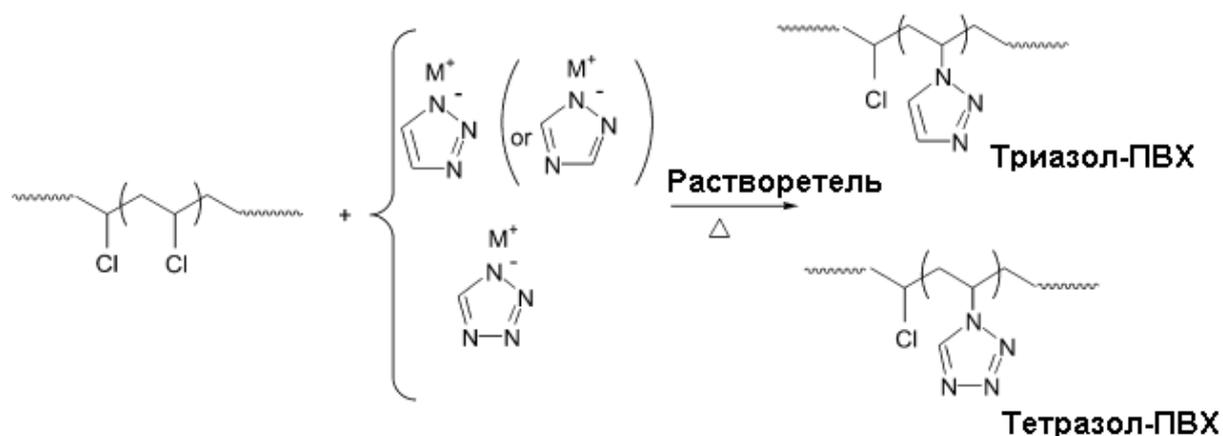


Схема №5

В случае триазолов реакции ПВХ проводили при более высоких температурах (140°С) и при меньшей продолжительности реакции (2 часа) (табл. 1).

Таблица 1

Реагенты	Т. (°С)	Час (h)	Конверсия %	Растворитель
1,2,4-Триазол	140	2	38.30	-
3-Метил-1,2,4-триазол	140	2	24.90	-
3-Нитро-1,2,4-триазол	140	2	82.70	ДМФ, ДМАк
4-Нитро-1,2,3-тиразол	140	2	88.20	Ацетон, МП, ДМФ, ДМСО, ДМАк
Тетразол	90	27	71.80	Нитрометан МП, ДМФ, ДМСО
5-Трифлюорометил-триазол	160	2	72.40	Ацетон, МП, ДМФ, ДМСО

Показано значительное влияние природы триазолов, например, 3-метил-1,2,4-триазол обеспечивает степень замещения лишь 2,5%, а 4-нитро-1,2,4-триазол увеличивает до 88%.

Введение остатков триазолов приводит к увеличению термостабильности ПВХ. Триазол-ПВХ и Тетразол-ПВХ были термостабильны до 150°C и значительная деградация ПВХ протекала со незначительной сущностью в области температур 240-250°C; полное разложение этих производных ПВХ осуществляется при 550°C.

Недавно авторы [17] исследовали нуклеофильное замещение ПВХ пиазолом (Пз) и диметилпиазолом (дмПз) (схема 6).



Схема № 6

Реакции проводили в ДМФ, ДМСО и циклогексаноне в области температур 0-45°C. Выходы колебались в пределах 14-28%. Полученные производные Пз-ПВХ и дмПз-ПВХ в присутствии указанных растворителей были нерастворимыми, что объяснено одновременным протеканием сшивки.

В работе [18] авторы привили касторовое масло на матрицу ПВХ через медистор с образованием ПВХ-HNCH₂-CH₂-NH-CONH-Ar-CH₂-Ar-NHCO-Castor oil. Этот материал на основе ПВХ был испытан для извлечения ионов Cr(IV), Cu(II) и Ni(II) за счет адсорбции. Извлечение этих тяжелых и токсичных металлов было значительно и повышало 95%, с большей эффективностью извлекались ионы Cr(IV). Показано, что увеличение температуры от 20 до 35°C незначительно повышает степень извлечения

Cu(II) и Ni(II) до 98%, в случае ионов Cr(IV) эта величина уменьшается от 98,6 до 65%.

Сакристаном и др. [12] было изучено влияние 4-аминотиофенола-сильного нуклеофила, имеющего размер в три раза больше, чем в случае азидной группы, на селективность модификации пленок ПВХ. Максимальная степень модификации -19% достигалась при следующих условиях: $H_2O:DMF=1:4$; $45^{\circ}C$; продолжительность реакции 24 часа, толщина пленки $35\mu m$. В противоположность азидированию при идентичных условиях степень замещения в случае 4-аминотиофенола варьировалась в зависимости поверхности при модификации.

Очень много работ посвящено модификации полиакрилонитрильных (ПАН) волокон [19, 20-27]. Так, например обработкой ПАН-волокон гидразингидратом получены структурированные полимеры [19,20]. Сшивание макроцепей частично, основано на взаимодействии двух нитрильных групп с двумя молекулами гидразина, в результате чего образуются 4-амино-1, 2, 4 триазольные кольца, замещенные в положениях 3 и 5 макромолекулярными остатками [19]. Полиакрилонитрильные волокна, модифицированные обработкой гидразином, используются как исходные продукты для дальнейших превращений [21-24], в частности для получения углеродных волокон с высоким механическими характеристиками [28]. При модификации ПАН и сополимеров акрилонитрила водными растворами гидразина наряду с трехмерной сеткой образуются группы основного характера, придающие полимерам хемосорбционные свойства. Волокнистые аниониты, полученные из сополимеров акрилонитрила с акриловой кислотой и гидразингидрата, обладают достаточно высокой обменной емкостью и применяются в сорбционных процессах [29].

В работе [25] модификацией ПАН-волокон гидразингидратом получают слабоосновные аниониты, которые в кислой среде обнаруживают значительную склонность к набуханию.

М.П.Зверевым с сотрудниками разработан способ получения анионообменных волокон (ВИОН-АН) на основе сополимеров акрилонитрила и 30-40 масс.% 2-метил-5-винилпиридина. Синтез сополимера осуществляется путем радикальной сополимеризации мономеров в водной среде при низких значениях рН. Формование волокна производится из 13-15%-ных растворов сополимера в диметилформамиде в водных осадительных ваннах. Структурирование волокна проводится путем введения в прядильные раствор диэпоксисоединений и в процессе термообработки сформованного волокна, который может быть совмещен с процессом вытягивания [30]. Алкилированием азота в цепях волокна ВИОН-АН с эпихлоргидрином в водной среде синтезированы анионообменные волокна со свойствами сильного основания (ВИОН-АС). Полученные волокна (АС-1) имеют СОЕ по сильноосновным группам 1,0-1,2 мг-экв/г, а по слабоосновным группам 1,0-1,2 мг-экв/г, т.е. 50% СОЕ от ПОЕ.

Синтезированные ионообменные волокна имеют невысокую емкость по сильноосновным группам (0,3-1,5 мг-экв/г) что не позволяет эффективно использовать их на практике.

В различных областях науки и техники широко используются природные, а также синтетические сорбенты. Большое применение они нашли в ряде технологических процессов химической промышленности, в частности, для очистки от вредных соединений газовых выбросов и сточных вод, а также для улавливания содержащихся в них ценных веществ. Весьма эффективно для этих целей применение хемосорбентов [19].

Патентован метод [31] получения пористых слабоосновных анионитов, используемых в технологии водоподготовки на тепловых и атомных электростанциях, очистки промстоков и в гидрометаллургии, путем сополимеризации акрилонитрила и дивинилбензола в присутствии порообразователей и инициатора полимеризации перекиси бензоила с последующим аминлизом сополимеров полиаминами с катализатором - элементарной серой, причем сополимеризацию акрилонитрила и

дивинилбензола ведут при давлении 1,2-2,7 атм с введением в полимеризационную смесь дополнительных непредельных соединений, выбранных из группы, включающей эфиры акриловых кислот, стирол, метил- и этилстиролы, при содержании акрилонитрила не менее 67,5 мол.%, дивинилбензола 8-20% и мольном соотношении акрилонитрила к остальным непредельным компонентам не более чем 2,5:1, а аминолиз ведут триэтилентетрамином и диэтилентриамином в присутствии 0,1-0,5% элементарной серы.

Также известен способ [32] получения анионитов сополимеризацией акрилонитрила, дивинилбензола и метилметакрилата в присутствии алкилбензина, авиационного керосина или декана (порообразователь) при последующем аминолизе сополимера диэтилентриамином с катализатором элементарной серой в количестве 1-1,5%. В смеси мономеров содержится 9-15% дивинилбензола, 3-5% метилметакрилата, что при концентрации технического дивинилбензола 52,6% соответствует мольному соотношению акрилонитрила и остальных непредельных соединений (3,5÷6):1. Слабоосновные аниониты, полученные в указанных условиях, имели динамическую емкость более 1800 г-экв/м³

В работе [33] описан способ получения макросетчатого анионита – сшитого сополимера с анионнообменными группами, который может быть использован в химической, пищевой и микробиологической промышленности для очистки растворов биологически активных веществ. Способ получения анионита включает взаимодействие азотсодержащего винилового акрилового мономера - N-диметиламиноэтилметакрилата с этиленгликольдиметакрилатом в молярном соотношении 1:0,5-1. Этиленгликольдиметакрилат используют в качестве сшивающего агента. Концентрация исходных компонентов в реакционной смеси составляет 30-47%. Сополимеризацию проводят в среде водного диметилформаида с концентрацией 85-95%. Метод позволяет создать анионит с высокой

избирательностью и емкостью по отношению к крупным органическим ионам, а также повышенной механической прочностью.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать заключение о необходимости расширения исследований процессов получения, свойств анионообменных материалов и перспектив их применения в различных областях. Учитывая также, что набор анионитов, особенно сильноосновного характера весьма ограничен, поиск и разработка новых видов анионообменных сорбентов и методов их получения является весьма актуальной задачей.

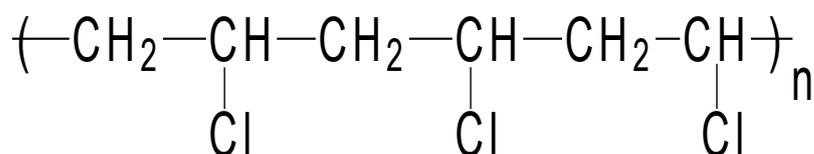
II. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА АММИАКОМ

В последние годы полимеры находят широкое применение в народном хозяйстве, гидрометаллургии, а также в различных отраслях промышленности. Среди полимеров применяемых в гидрометаллургии для извлечения и концентрирования цветных, редких, тяжелых и благородных металлов, а также для водоподготовки в теплоэлектростанциях и в химических предприятиях особое место занимают гранулированные ионообменные материалы. Кроме того, ионообменные полимеры успешно применяются в решении многих экологических проблем.

В связи с этим синтез новых ионообменных полимерных материалов и изучение их физико-химических свойств остается актуальной задачей. Ионообменные материалы получают следующими основными способами: полимеризацией, сополимеризацией, поликонденсацией и химическими превращениями готовых полимеров. Среди этих методов последний представляет особый интерес, так как этим методом можно получить ионит одностадийной химической реакцией.

Из органической химии [34] известно, что в алкилгалогенидах галоген вступает в реакцию нуклеофильного замещения с такими реагентами как амины, образуя при этом первичные, вторичные и третичные алкиламины. Известно [35], что характерные для галоидалкилов реакции обмена атома галоида возможны и для поливинилхлорида (ПВХ). Как видно из химической формулы этого вещества ПВХ имеет следующее строение:



В связи с этим представляет интерес модификация поливинилхлорида введением в макромолекулу полимера аминогрупп. Так для органической матрицы был выбран для получения ионитов поливинилхлорид, который в мировом производстве выпускается многотоннажно и занимает особое место среди производимых полимеров. Как было показано в литературном обзоре, содержание реакционноспособного хлора в поливинилхлориде дает возможность проводить с ним различные химические превращения.

В представленной работе в качестве модифицируемого полимера был использован многотоннажно выпускаемый в промышленности суспензионный поливинилхлорид ПВХ марки S70, содержащий в своём составе функционально активный хлор. Выбор данного материала обусловлен следующими факторами, во первых доступностью и во вторых дешёвизной объекта исследования (ПВХ). И из него в дальнейшем был получен гранульный ПВХ с размером частиц 1-1,2 мм, которого в дальнейшем модифицировали аммиаком и гексаметилендиамином.

Целью данной магистерской работы была синтез различных видов анионитов и изучение их физико-химических свойств. С этой целью нами были проведены химическая модификация поливинилхлорида с помощью таких реагентов как аммиак и гексаметилендиамин, в результате чего были получены анионообменные гранулированные сорбенты с условными названиями П-МДА-1 и П-МДА-6.

а) Влияние концентрации модифицирующего агента на процесс модификации ПВХ аммиаком

Синтез анионита П-МДА-1 проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида с 5, 10, 15, 20, 25, 30% водным раствором аммиака при температуре 160°C, в течении 6 часов.

Первым признаком образования ионитов является появление у полимеров ионообменных свойств. Так, для проверки существования

ионогенных групп в продукте модификации определяли статическую обменную емкость (СОЕ) по HCl.

Результаты изучения влияния концентрации аммиака на СОЕ модифицированного ПВХ представлены на рисунке 1.

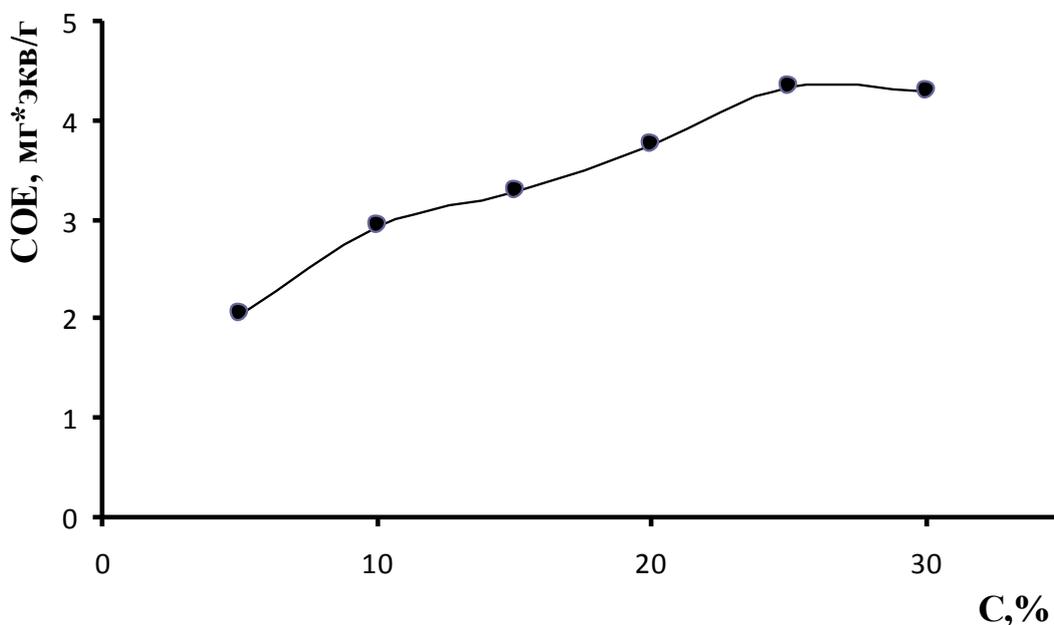


Рисунок 1. Зависимость статической обменной ёмкости П-МДА-1 от концентрации аммиака ($\tau = 6$ часов, $T = 160^{\circ}\text{C}$)

Как видно из рисунка 1 с повышением концентрации процесса значение СОЕ полученных анионитов увеличивается. В случае проведения реакции при концентрации выше, чем 25% наблюдается запределивание реакции модификации и при этом СОЕ анионитов остается практически неизменным. Таким образом, наиболее подходящей концентрацией аммиака для проведения реакции модификации ПВХ является 25% раствор аммиака. Запределивание значения СОЕ при концентрации выше, чем 25% по видимому объясняется уменьшением степени сшивки и частичного растворения полимера.

Реакция модификации ПВХ аммиаком является гетерогенным и как известно в таких процессах скорость реакции зависит только от

концентрации вещества находящегося в жидкой фазах. Нами, на основании данных приведенных на рисунке 1 была построена логарифмическая зависимость степени превращения от концентрации аммиака (рис. 2), из которого был рассчитан порядок скорости данной реакции от концентрации аммиака, а значение угла наклона данной кривой было равно 0,6. Таким образом, зависимость степени превращения реакции от концентрации имеет следующий вид: $\gamma = Kc^{0.6}$. Полученное значение ($n < 1$) соответствует литературным данным классического проведения реакции в гетерогенных условиях.

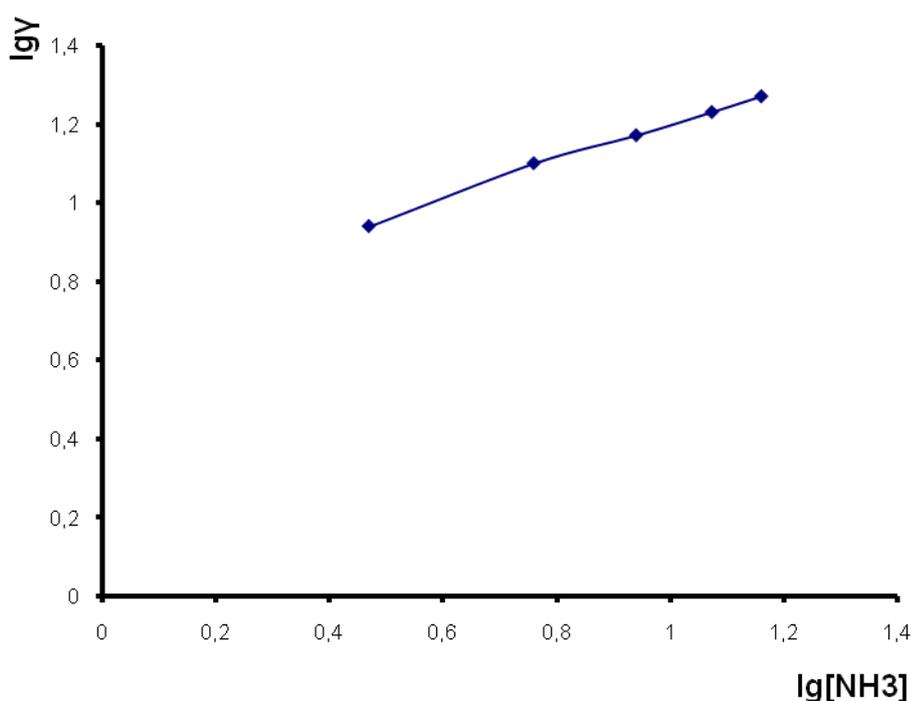


Рис.2 Логарифмическая зависимость степени превращения реакции модификации ПВХ аммиаком от концентрации аммиака (T=160⁰C, τ =6 часов).

Также для идентификации полученного анионообменного вещества были проведены ИК-спектроскопические исследования. На рисунках 3,4 представлены ИК-спектры исходного не модифицированного ПВХ и ПВХ после реакции с аммиаком, то есть модифицированного.

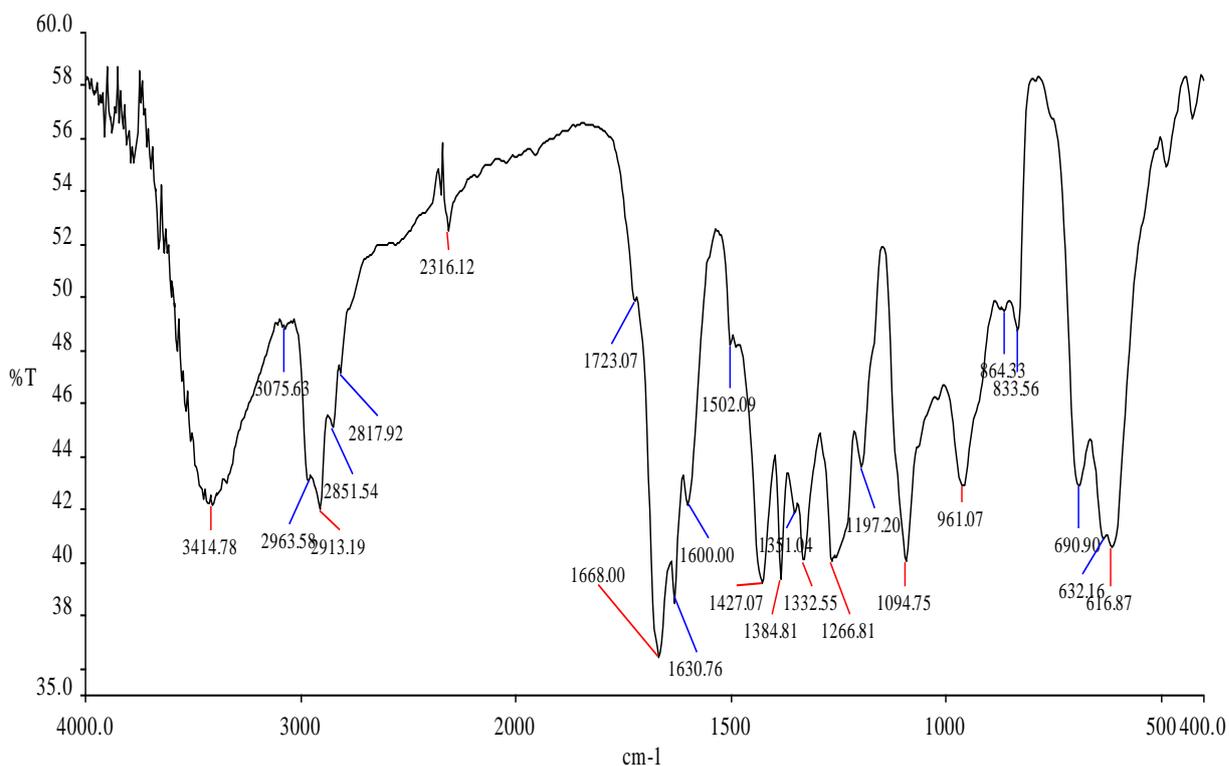


Рис.3. ИК-спектры исходного не модифицированного ПВХ.

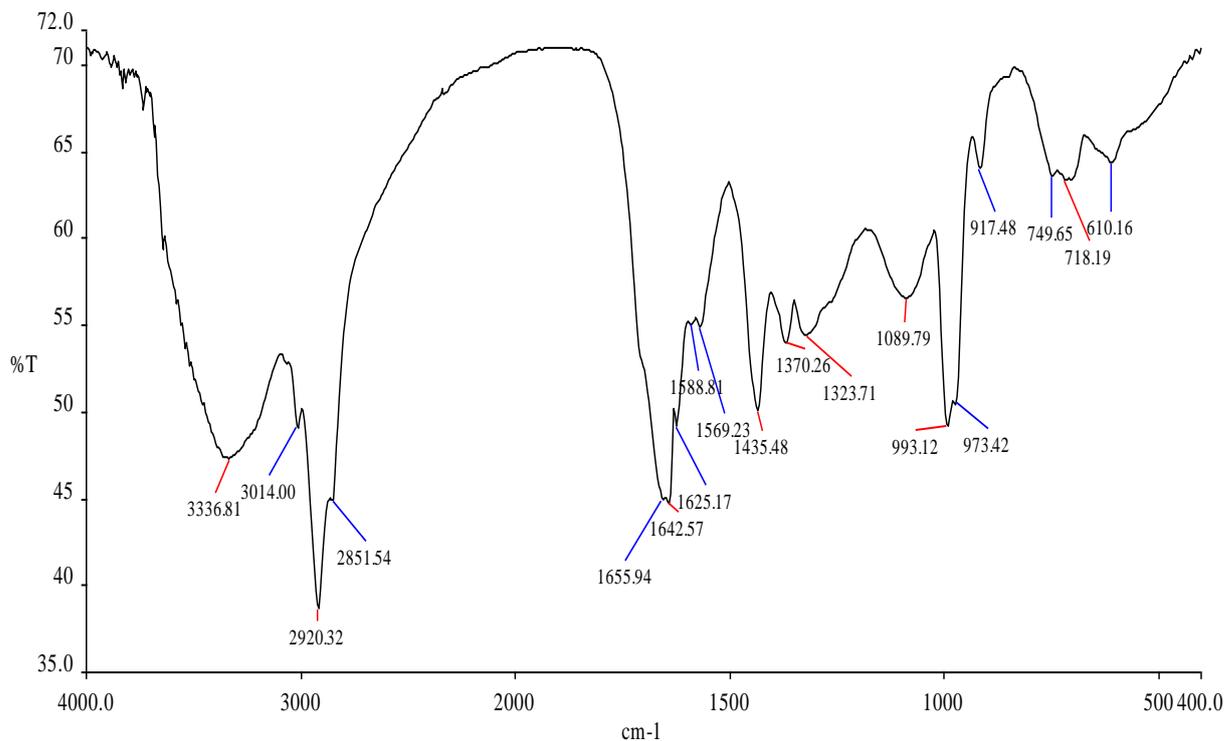


Рис.4. ИК-спектры ПВХ после реакции с аммиаком

Как видно из рисунка 3 полосы поглощения в области $550-850\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям групп C-Cl в ПВХ заметно уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении этих групп в макромолекуле. Из литературных данных [36] известно, что полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп –ОН и –NH совпадают и проявляются в области $3200-3600\text{ см}^{-1}$. На рисунке 4 полосы поглощения в области $3200-3600\text{ см}^{-1}$ уширяются из-за образования межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой молекулы воды и групп >N-H или –NH₂, которые образовались в результате модификации ПВХ аммиаком.

б) Влияние температуры реакции на процесс модификации ПВХ аммиаком

После оценки влияния концентрации модифицирующего агента на процесс синтеза анионита было установлено, что оптимальной концентрацией аммиака при модификации ПВХ является 25% водный раствор. Следующим этапом исследований было выявление наиболее оптимальной температуры реакции модификации ПВХ аммиаком. Реакцию проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида 25 % раствором аммиака при T=140, 155, 160, 165, 170°C, в течении 6 часов. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2
Влияние температуры на химическую модификацию ПВХ аммиаком
(C_{NH3}=25% ; τ =6 часов, модуль ванны-2:30.)

Температура, °C	140	155	160	165	170
СОЕ, мг*экв/г	1,70	3,11	4,36	4,38	4,28

Как видно из таблицы 2 с увеличением температуры реакции увеличиваются статическая обменная ёмкость синтезированных ионитов, а значит, увеличивается и процент модификации ПВХ. Уменьшение

модификации полимера при температуре выше, чем 160 °С по-видимому, объясняется процессом деструкции ПВХ выше 160°С [37]. Это предположение подтверждается уменьшением СОЕ получаемых продуктов при повышении температуры реакции более 165°С.

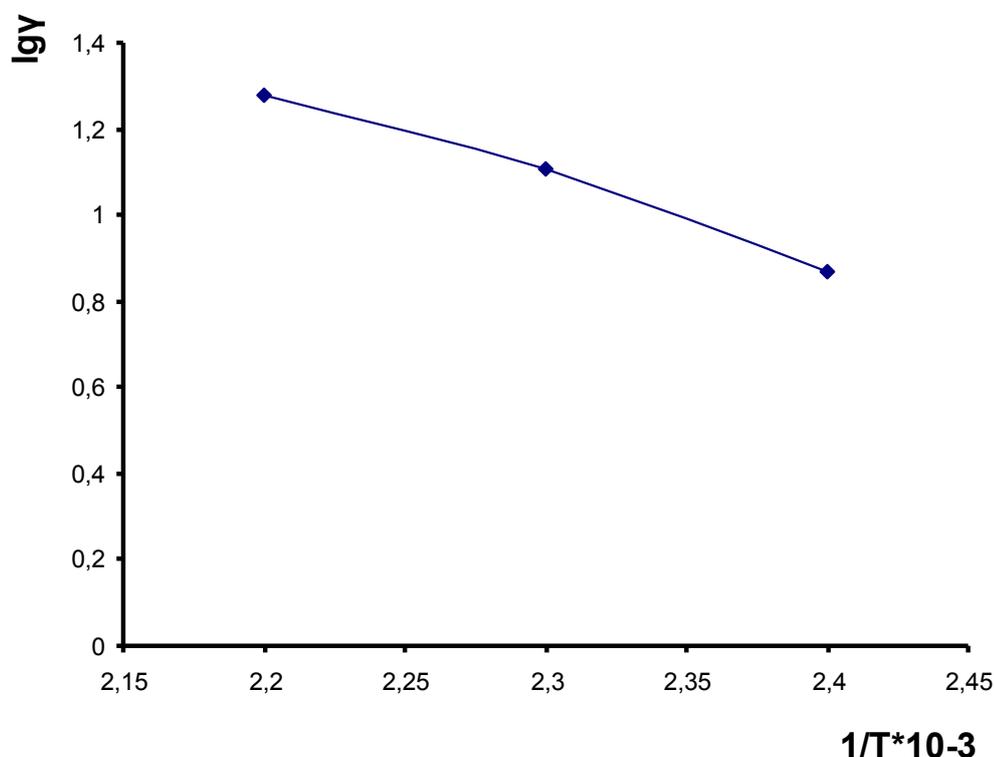


Рис. 5 Зависимость логарифма степени превращения реакции синтеза анионита П-МДА-1 от обратной температуры.

На основании полученных результатов была построена графическая зависимость степени превращения от обратной температуры (рис.5) . Исходя из $\text{tg} \alpha = x$ -наклона угла на рисунке 5 по формуле $E=R \text{ tg} \alpha$. (где R универсальная постоянная) была рассчитана энергия активации (E) исследованной системы, которая была равна 3,12 кДж/моль. Установленное значение энергии активации исследованной реакции показывает на не большой стерический фактор.

в) Влияние продолжительности времени реакции на процесс модификации ПВХ аммиаком

Для определения наиболее оптимальных условий получения ионообменных веществ необходимо изучение влияния продолжительности реакции на процесс модификации. Влияние продолжительности реакции на степень превращения хлоридных групп ПВХ на аминные при его взаимодействии с аммиаком представлено на рисунке 6. Степень превращения контролировали определением СОЕ продукта взаимодействия.

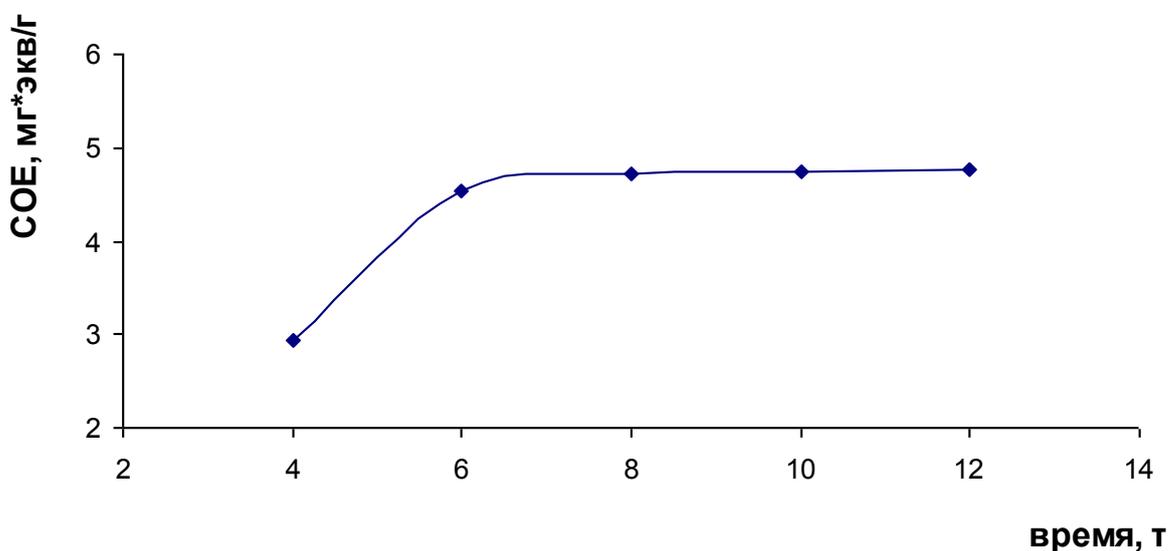


Рис.6. Зависимость СОЕ анионита П-МДА-1 от продолжительности времени реакции
($C_{\text{NH}_3}=25\%$; $T=160^\circ\text{C}$.)

Из рисунка 6 видно, что с увеличением продолжительности времени реакции модификация ПВХ аммиаком (статическая обменная ёмкость) полученных анионитов увеличивается и после достижения времени 6 часов дальнейшее ее увеличение в незначительной степени влияет на значение СОЕ анионита П-МДА-1. Таким образом, проведение реакции модификации в течение 6 часов является необходимым и достаточным.

з) Влияние растворителя на процесс модификации ПВХ аммиаком

Известно, что растворитель выступает в роли активного участника химического процесса, оказывая существенное влияние на скорость, селективность, а иногда и направление реакции. И вот уже целое столетие проблема влияния растворителя (эффект среды) на течение химической реакции является основным содержанием исследований в различных направлениях химии.

Нами так же было исследовано влияние природы растворителя на реакцию модификации поливинилхлорида аммиаком и соответственно на значение статической обменной ёмкости полученных анионитов. В качестве исследуемых растворителей были выбраны: вода, этиленгликоль и глицерин. Самое большое значение СОЕ было установлено при использовании в качестве растворителя-глицерина (таблица 3).

Таблица 3

Влияние природы растворителя на СОЕ продуктов модификации ПВХ
аммиаком
(С=25% ; τ =6 часов, T=160°C)

Растворитель	вода	этиленгликоль	глицерин
СОЕ, мг*экв/г	4,69	5,10	5,35

Данные приведённые в таблице свидетельствуют о том, что увеличение гидрофобности растворителя положительно влияет на реакцию модификации ПВХ аммиаком, что, по-видимому, можно объяснить увеличением доступности функциональных групп макроцепи из-за разрыхления их введением между ними молекул глицерина.

д) Влияние модуля ванны на процесс модификации ПВХ аммиаком

Одним из технических показателей проведения реакции модификации является модуль ванны. В связи с этим в работе было изучено влияние

модуля ванны на процесс модификации поливинилхлорида аммиаком. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние модуля ванны на химическую модификацию ПВХ аммиаком
(C=25% ; τ =6 часов, T=160°C.)

Модуль ванны	3:8	1:5	2:15	1:15
СОЕ, мг*экв/г	3,64	3,75	4,09	4,96

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее оптимальными условиями получения анионообменных материалов при модификации ПВХ аммиаком являются: проведение реакции при температуре 160°C, продолжительности времени 6 часа, при концентрации аммиака 25% и при модуле ванны 1:15. При этом максимальное значение СОЕ по HCl составило 5,0мг-экв/г.

е) Потенциометрическое титрование анионита П-МДА-1

Из литературных данных [38] известно, что для характеристики ионогенных групп в полиэлектролитах часто используют метод потенциометрического титрования. Так для характеристики ионогенных групп в полученном ионообменном материале проводили потенциометрическое титрование в статических условиях методом отдельных навесок, кислотность при этом изменяли путём прибавления к навеске сорбента различных количеств 0,1 н HCl и 0,1 н NaCl.

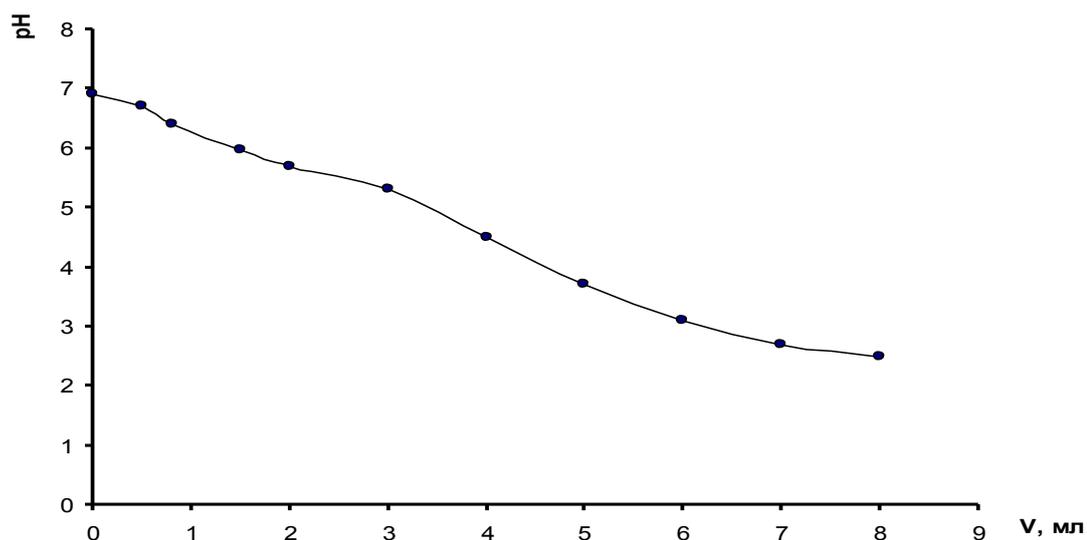


Рис.7 Интегральная кривая потенциометрического титрования
ПВХ модифицированного аммиаком

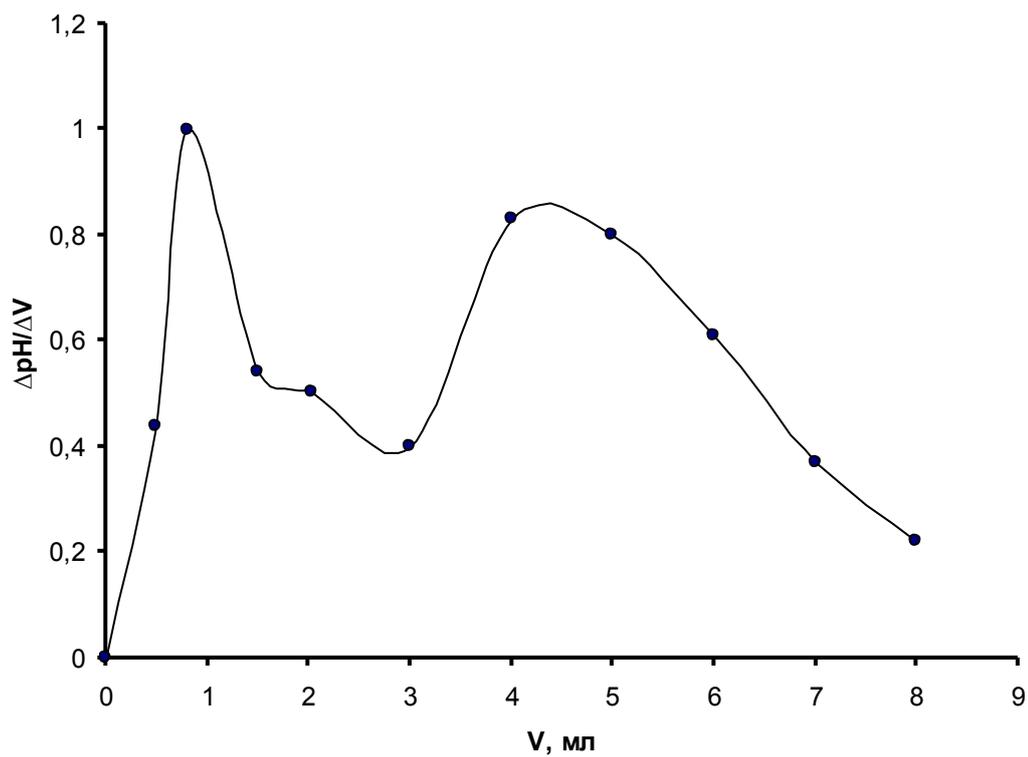


Рис.8 Дифференциальная кривая потенциометрического титрования
ПВХ модифицированного аммиаком

На рис.7 и 8 приведены интегральные и дифференциальные кривые потенциометрического титрования модифицированного аммиаком поливинилхлорида 0,1 н раствором HCl. На кривых титрования имеется явный скачок, свидетельствующий о наличии групп основного характера в полимере. Для оценки силы основности этих групп была проведена обработка кривых титрования в координатах уравнения Гендерсона-Гассельбаха. Известно [39], что уравнение в применении к аминам имеет следующий вид:

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

По экспериментальным значениям pH равновесного раствора и рассчитанным значениям, соответствующим им α строили зависимость

$$pH = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \text{ (рис. 9).}$$

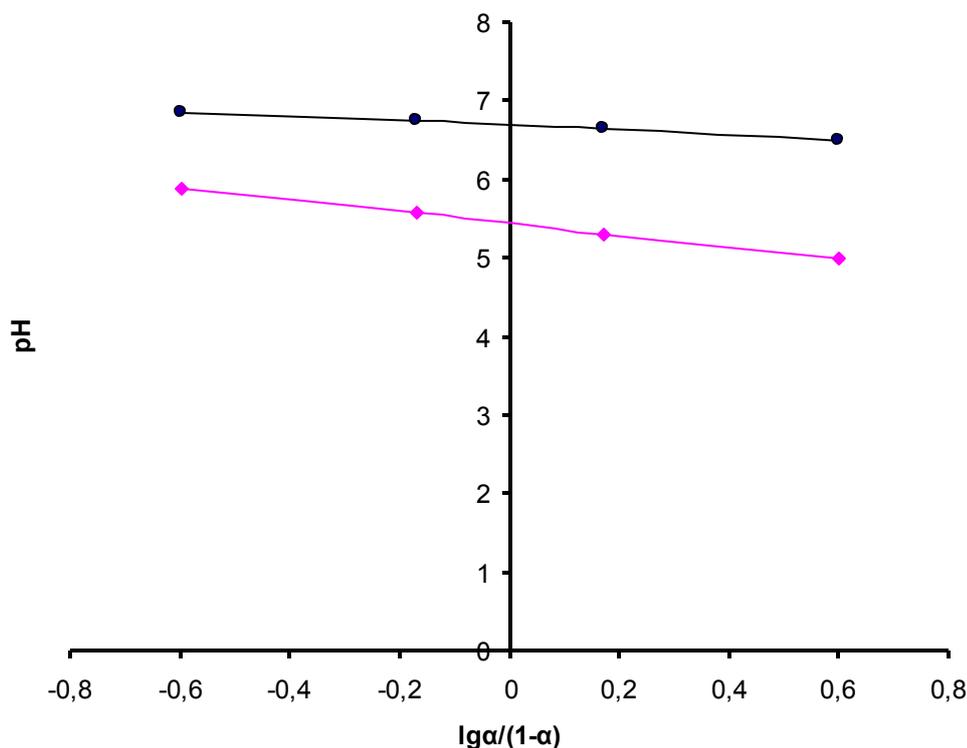


Рис.9 Зависимость pH от $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ модифицированного поливинилхлорида аммиаком.

Из этого графика определяли pK_{α} и m в уравнении Гендерсона - Гассельбаха для полиэлектролитов. Значение m определяли как тангенс угла наклона прямой.

Величины m характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в полимере. Чем больше их концентрация, тем больше значение m .

Значения pK_{α} для первичных амино групп составляет 5,5 а для вторичных, образованных сшиванием первичных амино групп полимера с другими макромолекулами поливинилхлорида составляет 6,7.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопических исследований и потенциометрического титрования функциональных групп продукта модификации поливинилхлорида аммиаком было установлено предполагаемое химическое строение полимера (схема 8), условно названного П-МДА-1:

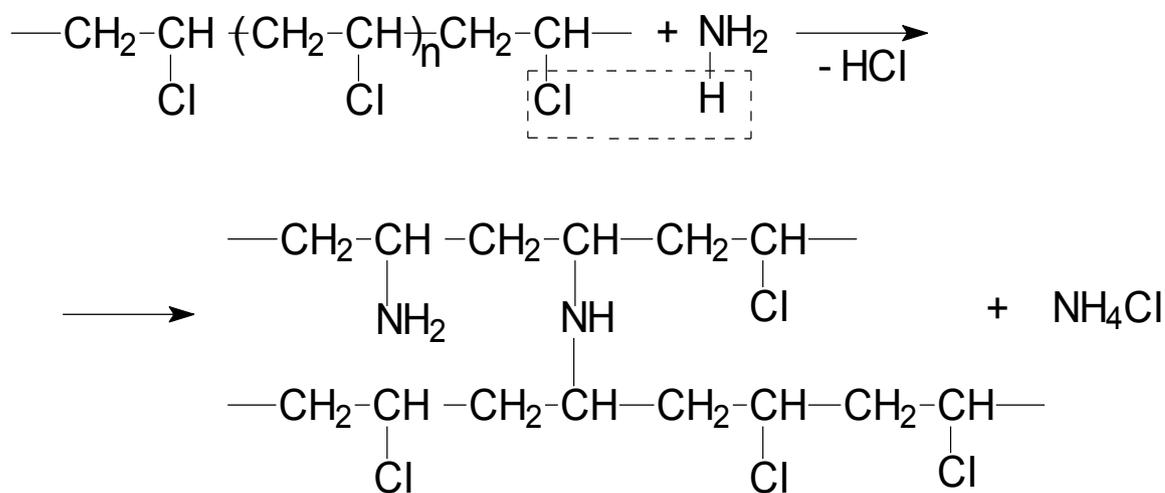


Схема №7. Продукт модификации поливинилхлорида аммиаком

Данная предполагаемая структура также подтверждается сохранением механической прочности анионита при взаимодействии различных растворов кислот и щелочей, которые будут представлены далее в работе.

2.2. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ

Выбор модифицирующего реагента оценивается как с химической, так и с экономической точки зрения. Гексаметилендиамин в качестве реагента широко используется в химической промышленности, а наличие в его структуре двух аминогрупп придает ему высокую активность. Также физико-химические, санитарные его свойства делают его технически удобным модифицирующим реагентом для модификации ПВХ.

а) Влияние концентрации модифицирующего реагента на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином

Синтез анионита П-МДА-6 проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида с 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% раствором гексаметилендиамина при температуре 160°C, в течении 8 часов. Так, при модификации поливинилхлорида аммиаком было установлено, что наиболее подходящим растворителем для данного процесса является глицерин и на основании этого реакцию модификации ПВХ проводили в растворе гексаметилендиамина в глицерине. Первым признаком образования ионитов является появление у полимеров ионообменных свойств. Так, для проверки существования ионогенных групп в продукте модификации определяли статическую обменную емкость (СОЕ) по HCl.

Результаты изучения влияния концентрации ГМДА на СОЕ модифицированного ПВХ приведены на рисунке 10.

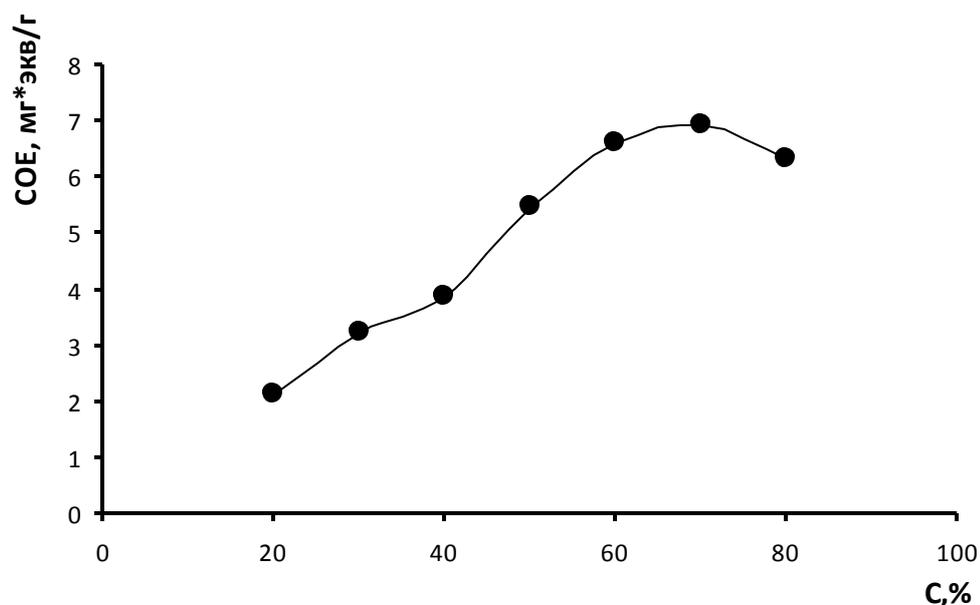


Рис. 10. Зависимость статической обменной ёмкости от концентрации ГМДА
($\tau=8$ часов; $T=160^{\circ}\text{C}$)

Как видно из рисунка 10 повышение концентрации модифицирующего агента положительно влияет на процесс модификации ПВХ, о чем свидетельствует увеличение значения СОЕ полученных анионитов, который косвенно указывает на процент модификации полимера. Таким образом, наиболее подходящей концентрацией для проведения реакции модификации ПВХ гексаметилендиамином является 70%-ый раствор последнего.

Также как и реакция модификации ПВХ аммиаком реакция модификации ПВХ гексаметилендиамином тоже является гетерогенным и как известно в таких процессах скорость реакции зависит только от концентрации вещества находящегося в жидкой фазе. Нами, на основании данных приведенных на рисунке 10 была построена логарифмическая зависимость степени превращения от концентрации гексаметилендиамина (рис.11.), из которого был рассчитан порядок скорости данной реакции от концентрации ГМДА, а значение угла наклона данной кривой было равно 0,4. Таким образом, зависимость степени превращения реакции от концентрации имеет следующий вид: $\gamma=K\text{C}^{0.4}$. Полученное значение ($n < 1$)

соответствует литературным данным классического проведения реакции в гетерогенных условиях. Полученные результаты приведены на рис.9.

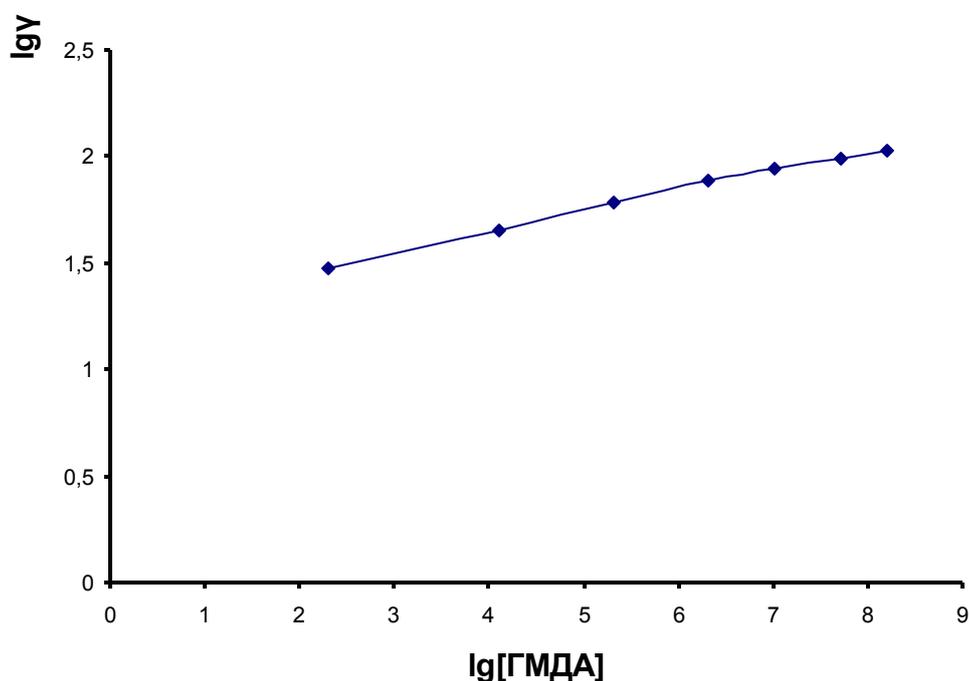


Рис.11 Логарифмическая зависимость степени превращения реакции модификации ПВХ гексаметилендиамином от концентрации гексаметилендиамина (T=160⁰C, τ =8 часов).

Для характеристики химического строения полученных полимеров также как и для П-МДА-6 были сняты ИК-спектры и проведено потенциометрическое титрование функциональных групп. На рис.13 приведены ИК-спектры модифицированного продукта. Уменьшение интенсивности полосы поглощения при 550-850 см⁻¹ свидетельствует о расходовании -Cl групп полимера.

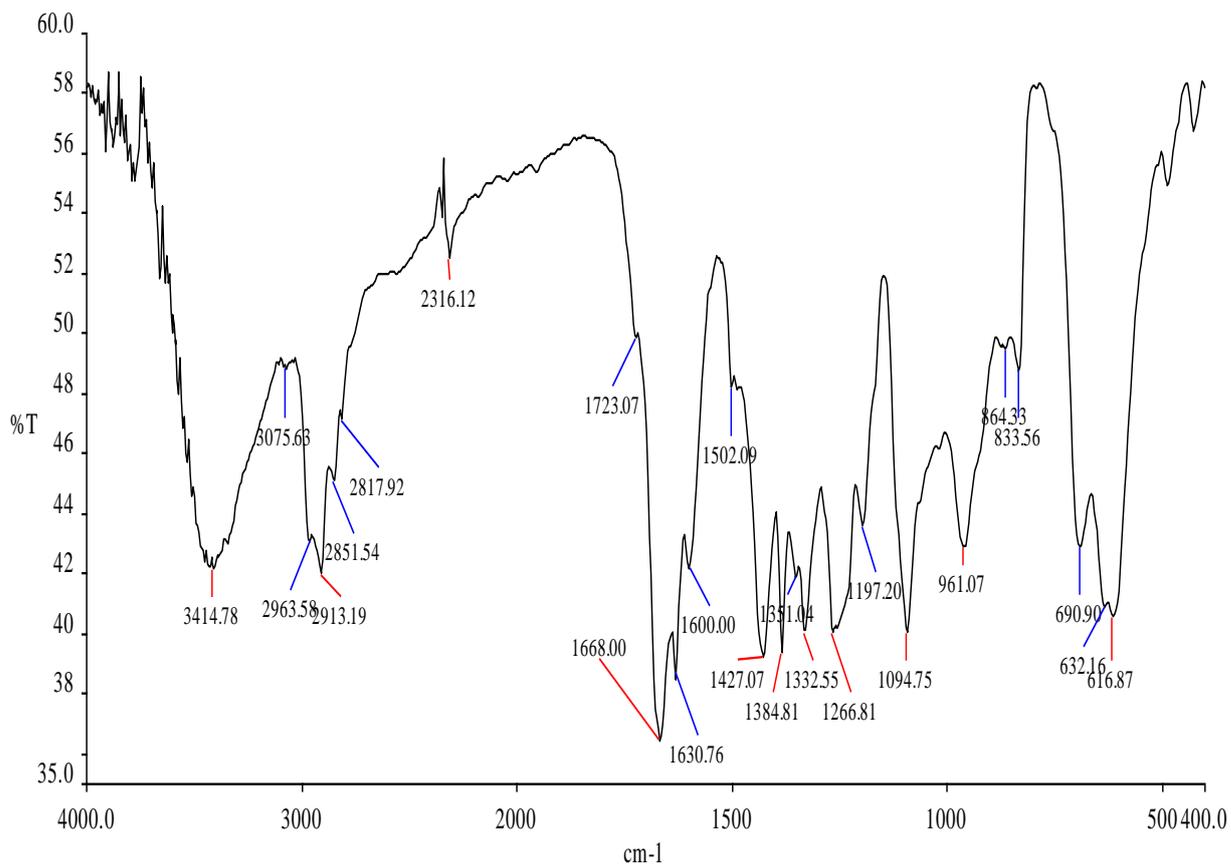


Рис.12. ИК-спектры исходного не модифицированного ПВХ.

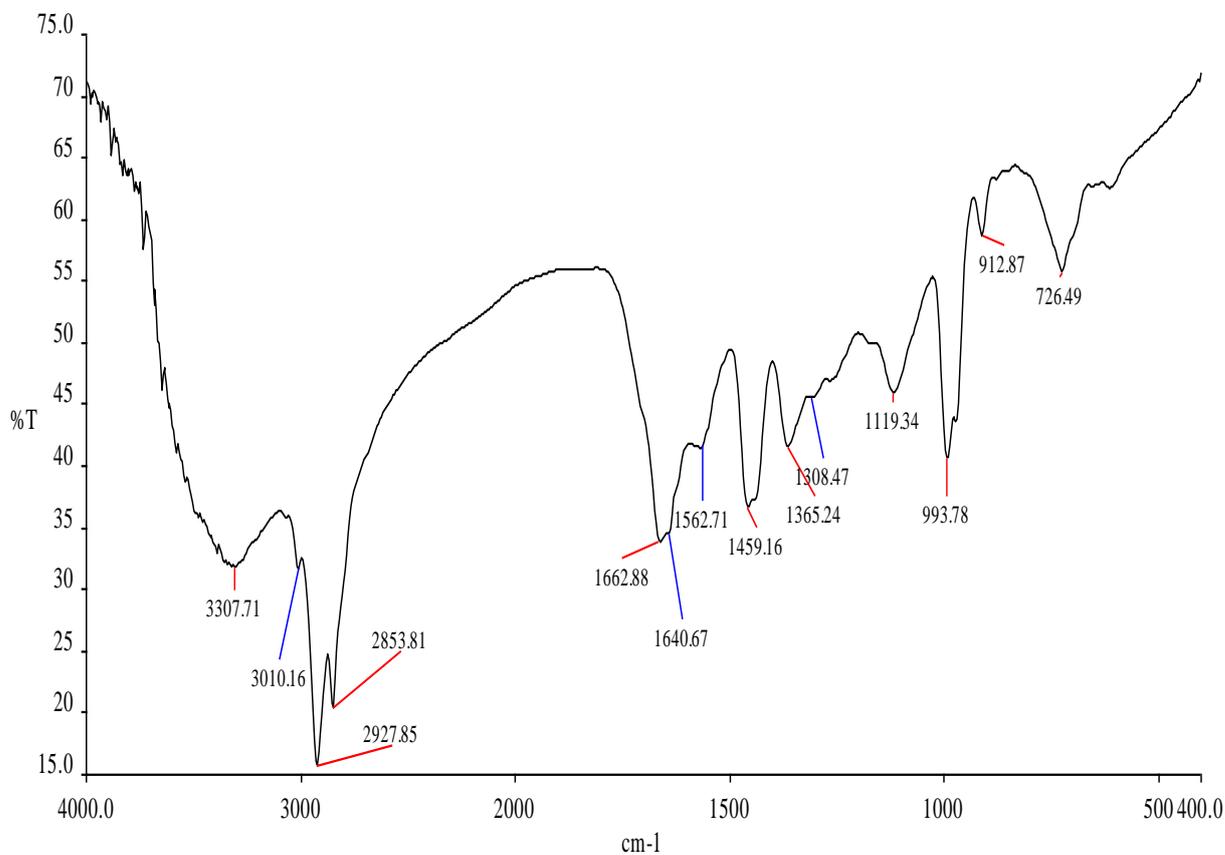


Рис.13. ИК-спектры ПВХ после реакции с гексаметилендиамином

Появление новых полос поглощения при 1600 см^{-1} и уширение полос поглощения в области $3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании $>\text{N-H}$ и $-\text{NH}_2$ групп в полимере. В отличие от ИК-спектров продуктов модификации аммиаком, наблюдается увеличение полосы поглощения при 2853 см^{-1} относящейся к деформационным колебаниям метиленовых групп гексаметилендиамина.

б) Влияние температуры реакции на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином

После оценки влияния концентрации модифицирующего агента на значение СОЕ синтезированных анионитов было установлено, что оптимальной концентрацией ГМДА при модификации ПВХ является 70% раствор ГМДА в глицерине. Следующим этапом исследований был выявление наиболее приемлемой температуры реакции модификации ПВХ гексаметилендиамином. Реакцию проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида 70 % раствором ГМДА в глицерине при $T=135, 145, 155, 165, 175^\circ\text{C}$, в течении 8 часов. Полученные результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5

Влияние температуры на химическую модификацию ПВХ
гексаметилендиамином
($C_{\text{ГМДА}}=70\%$; $\tau =8$ часов.)

Температура, $^\circ\text{C}$	135	145	155	165	175
СОЕ, мг*экв/г	3,1	4,3	5,7	6,94	6,51

Как видно из таблицы 5 с увеличением температуры реакции увеличивается статическая обменная ёмкость синтезированных ионитов, а

значит и процент модификации полимера увеличивается. Уменьшение модификации полимера при температуре выше, чем 165 °С, как было указано выше по-видимому объясняется процессом деструкции ПВХ при температуре выше 160°С [40]. Это предположение подтверждается уменьшением СОЕ получаемых продуктов при повышении температуры реакции более 165°С. (таблица 4).

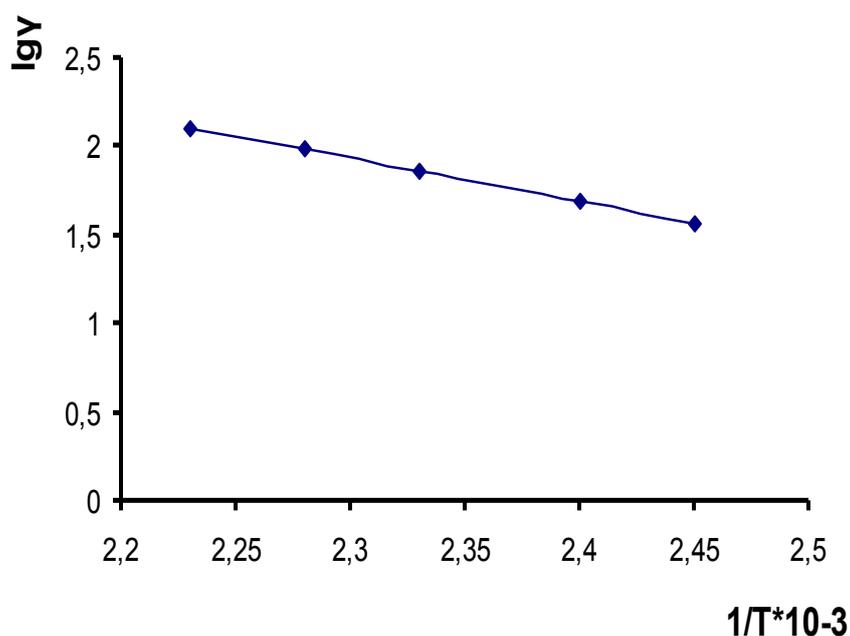


Рис.14. Зависимость логарифма степени превращения реакции синтеза анионита П-МДА-6 от обратной температуры.

На основании полученных результатов (таблица 5) была построена графическая зависимость степени превращения от обратной температуры (рис.14) . Исходя из $\text{tg}\alpha = x$ -наклона угла на рисунке 14 по формуле $E=R \text{tg}\alpha$. (где R универсальная постоянная) была рассчитана энергия активации (E) исследованной системы, которая была равна 2,81 кДж/моль. Установленное значение энергии активации исследованной реакции показывает на не большой стерический фактор.

в) Влияние продолжительности времени реакции на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином

Влияние продолжительности реакции на ход реакции модифицирования ПВХ гексаметилендиамином представлено в таблице 6.

Таблица 6

Влияние продолжительности времени реакции на химическую модификацию ПВХ гексаметилендиамином
(C=25% ; T=165°C.)

Время, τ	6	8	10	12
СОЕ, мг*экв/г	5,49	6,96	7,03	7,01

Из таблицы 6 видно, что с увеличением продолжительности времени реакции модификация ПВХ гексаметилендиамином (статическая обменная ёмкость) полученных анионитов увеличивается и после достижения времени больше 8 часов дальнейшее ее увеличение в незначительной степени влияет на значение СОЕ анионита П-МДА-6. Таким образом, проведение реакции модификации в данной системе в течение 8 часов является необходимым и достаточным.

г) Влияние растворителя на процесс модификации ПВХ гексаметилендиамином

Так как, при модификации поливинилхлорида ГМДА в качестве растворителя был изначально использован глицерин, нами было целесообразно для сравнения исследовать влияние воды и этиленгликоля в качестве сравнения. Самое лучшее значение СОЕ было установлено при использовании в качестве растворителя-глицерина.

Таблица 7

Влияние растворителя на химическую модификацию ПВХ гексаметилендиамином
(C_{ГМД}=70% ; τ =8 часов, T=165°C.)

Растворитель	вода	этиленгликоль	Глицерин
СОЕ, мг*экв/г	4,54	5,87	6,94

Данные приведённые в таблице 7 свидетельствуют о том, что увеличение гидрофобности растворителя положительно влияет на реакцию модификации ПВХ гексаметилендиамином как и в первой системе ПВХ/аммиак, что, по-видимому, можно объяснить увеличением доступности функциональных групп макроцепи из-за разрыхления их введением между ними молекул глицерина.

**д) Влияние модуля ванны на процесс модификации ПВХ
гексаметилендиамином**

Как было указано выше одним из технических показателей проведения реакции модификации является модуль ванны. В связи с этим нами было изучено влияние модуля ванны на процесс модификации поливинилхлорида гексаметилендиамином. Полученные данные приведены в таблице 8.

Таблица 8

Влияние модуля ванны на химическую модификацию ПВХ
гексаметилендиамином
($C_{ГМД}=70\%$; $\tau =8$ часов, $T=165^{\circ}C$.)

Модуль ванны	2:5	1:5	2:15	1:15
СОЕ, мг*экв/г	3,15	3,91	4,82	6,24

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее оптимальными условиями получения анионообменного материала при модификации ПВХ гексаметилендиамином являются: проведение реакции при температуре $165^{\circ}C$, при продолжительности времени 8 часа, при концентрации ГМДА 70% в глицерине и при модуле ванны 1:15. При этом максимальное значение СОЕ по НСІ составило 6,9 мг-экв/г.

е) Потенциометрическое титрование анионита П-МДА-6

Для характеристики ионогенных групп было проведено потенциометрическое титрование. На рисунках 15 и 16 приведены результаты потенциометрического титрования сорбента, полученного модификацией ПВХ гексаметилендиамином. Из рис. 15 видно, что титрование ионита кислотой в присутствии NaCl наблюдается резкий скачок при рН равной 7,8. Наблюдается также два небольших скачка при рН равной 6,9 и 6,1. Это свидетельствует о наличии различных по основности функциональных групп в ионите.

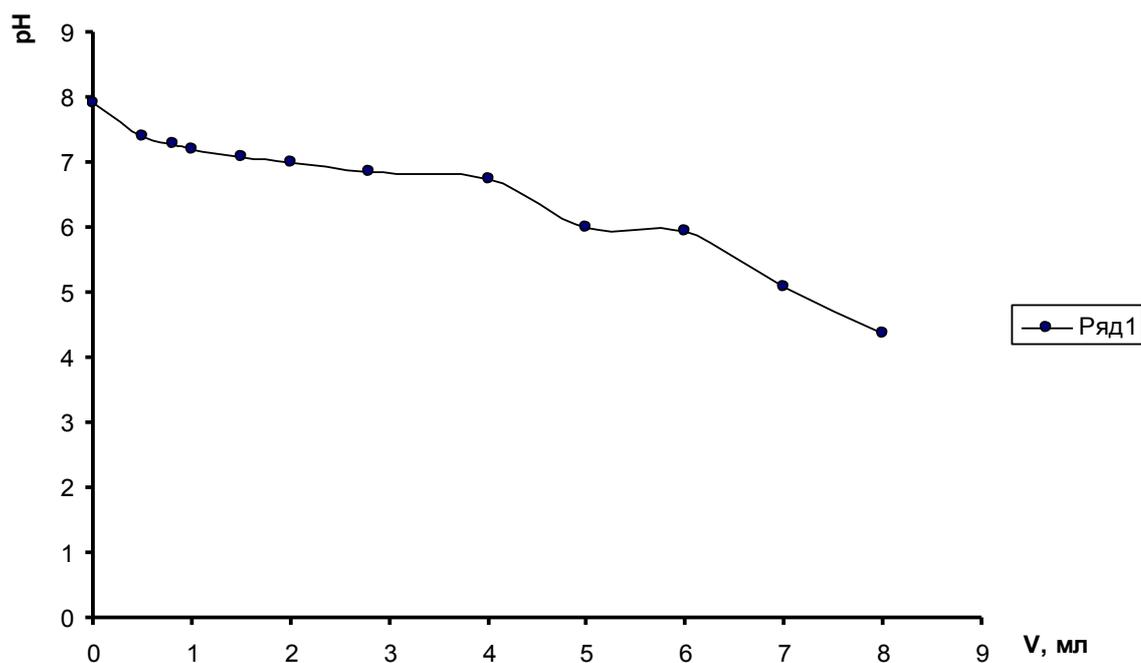


Рис.15. Интегральная кривая потенциометрического титрования ПВХ модифицированного ГМДА

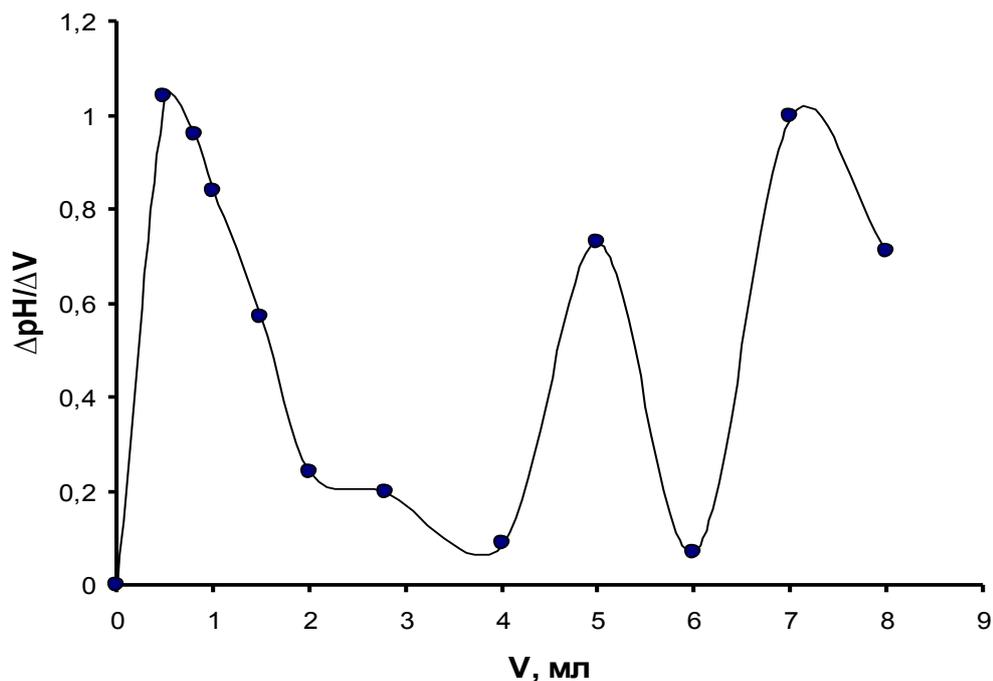


Рис.16. Дифференциальная кривая потенциметрического титрования ПВХ модифицированного ГМД

Кривые потенциметрического титрования (рис.15, 16) были обработаны в координатах уравнения Гендерсона-Гассельбаха (рис.17). Из представленных на рис. 17, видно, что в ионите имеются три функциональные группы с $pK_{\alpha} = 6,0; 6,8; 7,6$ что подтверждает наличие в ионите групп разной основности, соответствующие amino группам.

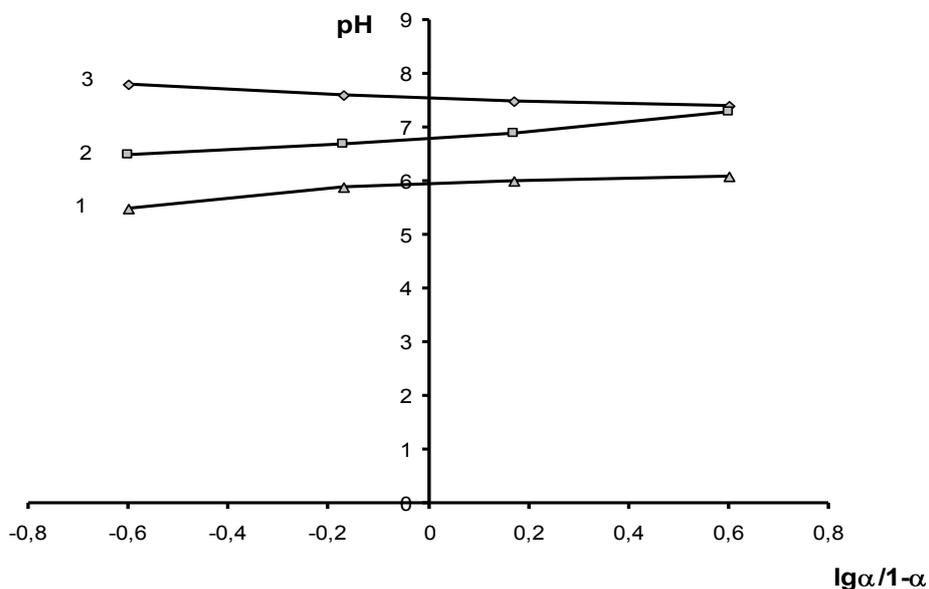


Рис.17. Зависимость рН от $\lg\alpha/(1-\alpha)$ модифицированного поливинилхлорида с ГМДА

Таким образом, по данным ИК-спектроскопических исследований и потенциометрического титрования функциональных групп продукта модификации поливинилхлорида было установлено предполагаемое строение полимера, условно названного П-МДА-6 :

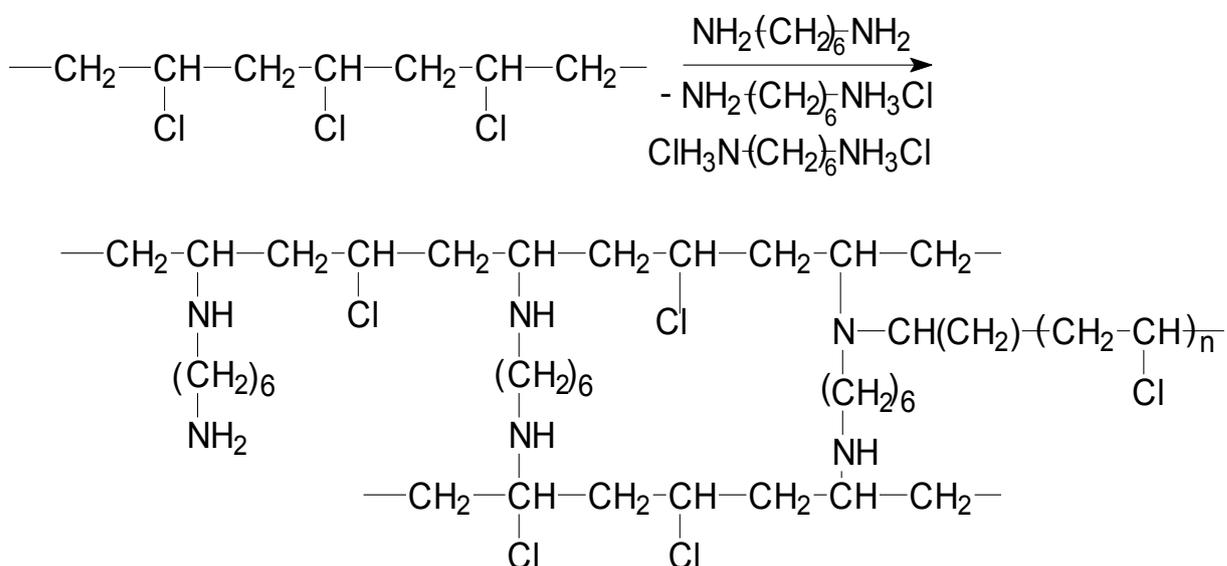


Схема №8. Продукт модификации поливинилхлорида гексаметилендиамином.

На основании выше представленных результатов исследований видно, схожесть некоторых зависимостей реакций модификаций ПВХ аммиаком и гексаметилендиамином (от концентрации, температуры, модуль ванны, продолжительности времени), а также некоторыми различиями предполагаемой их химической структуры, которые были обнаружены методом потенциометрического титрования. Это еще раз подтверждает влияние химической структуры модифицирующего реагента на свойства

получаемых продуктов в химических реакциях. Подбором модифицирующего реагента было улучшено самое важное свойство получаемых ионитов статическая обменная ёмкость, которое для П-МДА-1 равно 5,35 мг*эquiv/г, а для П-МДА-6 равно 6,90 мг*эquiv/г по HCl.

2.3. ХЕМОСТОЙКОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ АНИОНИТОВ

Ионообменные свойства ионитов открывает широкие возможности использования их в ряде технологических процессов химической промышленности, в частности для очистки вредных соединений газовых выбросов и сточных вод, а также для улавливания содержащихся в них ценных веществ. Весьма эффективно применение их для охраны природы и защиты, работающих от вредных веществ и концентрирования путем улавливания особо ценных веществ из сильно разбавленных растворов. При решении этих задач ионообменные материалы должны обладать не только удовлетворительными сорбционными свойствами, но и высокой химической стойкостью к щелочам и кислотам.

Химическая стойкость синтезированных анионообменных веществ изучена в различных средах и при разных условиях. Для характеристики устойчивости исследуемых сорбентов к различным агентам, в том числе и к сильным окислителям использовали общепринятые методы испытания. Образцы сорбентов выдерживали в растворе различных кислот и оснований от 10 до 48 часов. После очистки их от следов химических агентов определяли значение СОЕ. В таблице 9 представлены данные, характеризующие устойчивость сорбентов к различным средам.

Таблица 9.

Влияние химических реагентов на сорбционные свойства П-МДА-1

Среда	Усл. Испытания		СОЕ, мг-экв/г		$\frac{СОЕ_{кон}}{СОЕ_{нач}}$, %
	⁰ С	час	кон.	Нач.	
П-МДА-1 (ПВХ+аммиак)					
1% HNO ₃	25	48	5,31	5,40	97,5
5% HNO ₃	25	48	5,35	5,40	98,6

1% HClO ₄	25	48	5,37	5,40	99,1
5% HClO ₄	25	48	5,37	5,40	99,1
5% NaOH	100	10	5,38	5,40	99,6

Влияние химических реагентов на сорбционные
свойства П-МДА-6

Среда	Усл. Испытания		СОЕ, мг-экв/г		$\frac{COE_{кон}}{COE_{нач}}$, %
	°С	час	кон.	Нач.	
П-МДА-6 (ПВХ+ГМДА)					
1% HNO ₃	25	48	6,84	6,96	98,2
5% HNO ₃	25	48	6,83	6,96	98,1
1% HClO ₄	25	48	6,84	6,96	98,2
5% HClO ₄	25	48	6,86	6,96	98,5
5% NaOH	100	10	6,93	6,96	99,5

В результате исследований было установлено, что все испытанные сорбенты обладают достаточной стойкостью к регенерирующим растворам. На основе полученных результатов исследований можно рекомендовать разработанные иониты для использования в различных отраслях промышленности: гидрометаллургия, подготовка промышленной воды, очистка сточных вод и другие.

2.4. ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ИОНИТОВ

С целью рекомендации сорбентов П-МДА-1 и П-МДА-6 для очистки сточных вод и технологических растворов от ионов хрома был разработан технический режим по динамической сорбции ионов хрома из искусственных растворов. Для этого сорбенты, полученные модификацией ПВХ аммиаком с $COE=5,0$ мг*экв/г и гексаметилендиамином с $COE=6,94$ мг*экв/г наполняли в колонку и активировали 0,1 Н раствором HCl и пропускали раствор $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией 1 г/л со скоростью 1-4 объем/ч. При этом динамическая обменная емкость (ДОЕ) сорбента по ионам хрома (VI) достигала 350 мг/г и 507 мг/г (таблице 10, 11).

Таблица 10.
Влияние сорбции-десорбции на ДОЕ сорбента П-МДА-1 по иону $Cr_2O_7^{2-}$

ДОЕ, мг/г	ДОЕ _{исх} , мг/г	После регенерации 2% водным раствором КОН или NaOH									
по $Cr_2O_7^{2-}$	364	352	354	357	351	352	354	353	356	355	357

Таблица 11
Влияние сорбции-десорбции на ДОЕ сорбента П-МДА-6 по иону $Cr_2O_7^{2-}$

ДОЕ, мг/г	ДОЕ _{исх} , мг/г	После регенерации 2% водным раствором КОН или NaOH									
по $Cr_2O_7^{2-}$	510	506	505	506	507	504	503	507	506	507	505

Десорбцию сорбентов осуществляли 2% водным раствором NaOH. Установлено, что сорбенты проявляют высокую химическую стойкость и их можно использовать многократно. Как видно из данных табл.9 и 10. при

проведении десятикратного процесса сорбции-десорбции ДОЕ сорбентов изменялось лишь на 2 ± 2 %. Таким образом, сорбирующая способность, разработанных сорбентов при увеличении скорости пропускания раствора через его слой от 1 объема/ч до 3-4 объема/ч практически остается высокой и может соответствовать условиям водоочистки.

Таким образом, показано, что разработанные сорбенты могут найти применение в процессах очистки сточных вод гальванических цехов хромирования от ионов Cr(VI) и концентрирования технологических растворов.

В 2012 году был заключен хозяйственный договор №58/2012/02-2814 юр. между Национальным университетом Узбекистана и ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» на тему «Проведение промышленных испытаний извлечения молибдена из маточных растворов ЦПРМ», в ходе выполнения которого также были опробованы разработанные иониты П-МДА-1 и П-МДА-6 в технологических растворах, состав которого: Mo-6,3 г/л, Re—1 мг/л, H₂SO₄-320 г/л. Установлено, что ПДОЕ по молибдену для ионита П-МДА-1 равна 74 мг/г, а для П-МДА-6 107 мг/г. Десорбирующим раствором является 12,5% водный раствор аммиака. На основании проведенных исследований данные иониты рекомендованы для промышленных испытаний.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ РЕАКТИВОВ.

1. Поливинилхлорид: полученный промышленно–суспензионным методом, диаметр зерен $\leq 0,25$ мм.
2. Аммиак: NH_3 ; $M=17$ г/моль; $T_{\text{пл}}=-78^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}}=-33^{\circ}\text{C}$; $\rho=0,908$;
3. Гексаметилендиамин: $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$; $M=116$ г/моль, $t_{\text{пл}}=41^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}}=204^{\circ}\text{C}$;
4. Соляная кислота: HCl ; $M=36,5$ г/моль; $T_{\text{пл}}=-101^{\circ}\text{C}$
5. Гидроксид натрия: NaOH ; $M=40$ г/моль; $T_{\text{пл}}=320^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}}=1378^{\circ}\text{C}$; $\rho=2.13$ г/см³;
6. Этиленгликоль: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $M=62$ г/моль; $T_{\text{пл}}=-17,4^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}}=197,4^{\circ}\text{C}$; $\rho=2.13$ г/см³;
7. Глицерин: $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$; $M=92$ г/моль; $T_{\text{пл}}=+18,2^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}}=290^{\circ}\text{C}$; $\rho=1,114$ г/см³.

Все использованные в работе реактивы перед использованием очищали стандартными, известными методами [41-43].

3.2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

а) Химическая модификация ПВХ аммиаком

В автоклав объемом 35 мл, помещали 2г ПВХ, добавляли 30мл 25% го водного раствора аммиака и нагревали в термостате при модуле ванны 1:15. Реакцию проводили при температуре 160°C в течение 6 часов. Продукт отделяли, промывали от остаточных реагентов. Сушили на воздухе до воздушно сухого состояния и определяли СОЕ.

б) Химическая модификация ПВХ гексаметилендиамином

В автоклав объемом 35 мл, помещали 2г ПВХ, добавляли 30мл 70% го раствора ГМДА в глицерине и нагревали в термостате при модуле ванны 1:15. Реакцию проводили при температуре 165°C в течение 8 часов. Продукт

отделяли, промывали от остаточных реагентов. Сушили на воздухе до воздушно сухого состояния и определяли СОЕ

3.3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

ИК-спектроскопические исследования — проводили на спектрофотометрах Spesord IR-75 (Германия) в области 4000-400 см⁻¹. Для снятия ИК- спектров волокне измельчались и готовились таблетки с KBr.

Потенциометрическое титрование полученных ионообменных материалов проводили стандартной методикой путем измерения рН равновесных растворов на приборе “Иономер-И130”.

Для проведения потенциометрических титрований аниониты предварительно переводили в ОН форму, обработкой 2% раствором NaOH. Промыв образцы дистиллированной водой до нейтральной среды, добавляли точно измеренное количество раствора 0,1н HCl и NaCl и гетерогенную смесь оставляли до установления сорбционного равновесия на 24 ч. Затем измеряли рН равновесных растворов. Кривые потенциометрического титрования строили, известными методами.

Определение статической обменной емкости анионита.

В плоскодонную колбу емкостью 250 мл отвешивают на аналитических весах 1,0 г анионита в ОН—форме.

Приливают к нему из бюретки 200мл 0,1н HCl кислоты и оставляют на 24 часа, периодически взбалтывая смесь. На следующий день анионит отфильтровывают от жидкой фазы, отбирают пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1н едким натром, добавив несколько капель смешанного индикатора.

Статическую обменную емкость СОЕ (в мг-экв/г) рассчитывали по формуле:

$$\text{СОЕ} = \frac{(200 \cdot K_1 - 200 / 25 \cdot a \cdot K_2) \cdot 0,00365 \cdot 1000}{36,5 \cdot g} = \frac{200 \cdot K_1 - 8 \cdot a \cdot K_2}{10 \cdot g}$$

где, a - объем 0,1н NaOH, израсходованного при титровании, мл;

K_1 - поправка на нормальность 0,1 н HCl;

K_2 - поправка на нормальность 0,1 н NaOH;

0,00365- титр 0,1 н HCl;

36,5- молекулярный вес HCl;

g - навеска анионита, г.

Определение ДОЕ анионитов по Cr (VI) индикаторным методом-

Для определения ДОЕ ионитов по ионам Cr(VI) ускоренным методом в качестве индикатора использовали Дифенилкарбазид (ДФК).

В колонку высотой 20-30см и шириной 1,5-2,0 см набивали 2,5 г сорбента и пропускали раствор бихромат калия с различной скоростью через каждый 50 мл брали пробу по 1-2 мл и анализировали с помощью раствора ДФК. Анализ осуществляли следующим образом. В пробу прикапывали 1 каплю H_2SO_4 (конц.) и 1 каплю ДФК, появление фиолетового окрашивания свидетельствовало о наличии ионов Cr(VI) в растворе. Работу продолжали до проскока ионов Cr(VI) в анализируемой пробе. По количеству объема до проскока при различных концентрациях раствора бихромата калия рассчитывали ДОЕ в мг-экв на 1 г сорбента.

Для регенерации ионита через колонку насыщенную ионами Cr(VI) пропускали 2%-ный раствор KOH до появления щелочной реакции, и колонку заглушали, оставляя на 1 час. Затем продолжали пропускание раствора щелочи до прекращения выделения ионов Cr(VI) из колонки (до отсутствия реакции с ДФК). Затем колонку активировали пропусканием 0,1н раствора HCl до появления кислой среды на выходе.

Динамическую обменную емкость (ДОЕ) сорбента вычисляют по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{V \cdot C}{g} \quad [\text{мг/г}]$$

где, ДОЕ - динамическая обменная емкость;

V - объем пропущенного раствора, мл;

C - концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$, мг/л;

g - масса сорбента, гр.

ВЫВОДЫ

1. Модификацией поливинилхлорида аммиаком и гексаметилендиамином получены гранулированные полимерные материалы обладающие ионообменными свойствами. Установлены зависимости процессов модификации от концентрации, температуры, продолжительности времени и модуля ванны.
2. Методами ИК - спектроскопии и потенциометрическим титрованием установлено предполагаемое строение полученных ионообменных материалов и показано наличие в них ионообменных групп различной основности. Показано влияние химической природы модифицирующего реагента на физико-химические свойства получаемых продуктов.
3. Исследованием влияния сильных окислителей на синтезированные иониты установлена высокая хемостойкость полученных ионообменных материалов, позволяющая их многократно использовать в процессах сорбции и десорбции.
4. Исследованием динамической сорбции бихромат ионов полученными сорбентами показана, возможность эффективной очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Также показана возможность их применения в гидрометаллургии на примере извлечения молибдена из технологических растворов ОАО АГМК.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. М.: Химия, 1984.
2. Патент США № 2900352, кл. 260-2.1, опублик. 1959
3. Авторское свидетельство СССР №585179. 25.12.77. «Способ получения анионита».
4. Авторское свидетельство СССР № SU 1100910 А. 07.09.1982. «Способ получения сильноосновного гранулированного целлюлозного анионита»
5. Патент Великобритании № 1264923, кл. С 3 А, опублик. 1972.
6. Патент Великобритании № 1293611, кл. С 3 А, опублик. 1972-прототип.
7. Авторское свидетельство СССР № SU 1360151 А, 21.05.1986. «Способ получения сильноосновного анионита»
8. Bicak N, Sherrington DC, Bulbul H. Vinylamine polymer via chemical modification of PVC. Eur Polym J 2001; 374;801 -5.
9. Giacalone F, Martin N. Fullerene polymers: synthesis and properties. Chem Rev 2006; 106:5136-90.
10. Wang C, Guo Z-X, Fu S, Wu W, Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. Prog Polym Sci 2004;29:1079-141.
11. Rusen E, Marculescu B. Butac L, Preda N, Mihut L. The synthesis and characterization of polyvinyl chloride chemically modified with C60. Fuller Nanot Carb Nanostruct 2008; 16:178-85.
12. Sacristan J. Reinecke H. Mijangos C. Surface modification of PVC films in solvent-non-solvent mixtures. Polymer 2000;41:5577-82.
13. Lakshmi S, Kumar SSP, Jayakrishnan A. Bacterial adhesion onto azidated polyvinyl chloride) surfaces. J Biomed Mater Res 2002;61:26-32.
14. Martinez G. Synthesis of PVC-g-PS through stereoselective nucleophilic substitution on PVC. J Polym Sci A Polym Chem 2006;44:2476-86.

15. Abdelaal MY, Sobahi TR, Chemical modification of PVC into polymer-supported oxazolinones and triazoles. J Appl Polym Sci 2007;104:2304-9.
16. Kruglova V.A, Dobrynina L.M, Vereshchagin I.I. Synthesis of N-vinylazole polymers via chemical modification of poly(vinyl halides). Polym Sci Ser A 2007;49:407-11.
17. Shaglaeva NS, Sultangareev RT, Zabanova EA, Lebedeva OV, Trofimova KS. Nucleophilic substitution of chlorine atoms in polyvinyl chloride. Russ J Appl Chem 2008;81:131 -4.
18. Ahamed IS, Ghonaim AK, Abdel Hakim AA, Moustafa MM, Kamal El-Din AH. Synthesis and characterization of some polymers for removing of some heavy metal ions of industrial wastewater. J Appl Sci Res 2008;4:1946-58.
19. Вольф Л.А. Волокна с особыми свойствами .М.: Химия, 1980.
20. Жаркова М. А., Кудрявцев В. И., Романова Т.А., Худоцев И.Ф. Изучение структурированных полиакрилонитрильных волокон изометрическим методом// Хим. волокна, 1969, №2, С. 21.
21. Худоцев И. Ф., Литовченко Г. Д. Исследование структурных превращений полиакрилонитрильных волокон, модифицированных гидразин-гидратом. // Хим. волокна, 1972, №5, С.55-57.
22. Дорохина И.С., Жаркова М. А. Изучение гидролиза полиакрилонитрильного волокна, структурированного гидразин гидратом. // Хим. волокна, 1974, №3, С.50
23. Караиванова С., Димов К., Бадев А. // Химия и индустрия, 1983, №1, С.23.
24. Терлемезян Е.Д., Дмитров Д., Димов К., Димова М., Добревский И. Ионнообменные полиакрилонитрильные волокна// “Хим. и инд.”, 1985, №3, С.106.
25. Ананьева Т.А., Иванова Г.В., Ятчев Н.И., Куата С.Н., Вайнбург В.М., Вольф Л.А., Тимофеев В.Е. Волокнистый ионит полиаминого типа на основе полиакрилонитрильных волокон //ЖПХ, 1984 №8 С- 1014 – 1017.

26. Казакевич Ю.Е. Кынин А.Т. Данилова Е.Я., Емец Л.В. Вольф Л.А., Тимофеев В.Е. Волокнистый ионит полиамидного типа на основе полакрилонитрила // ЖПХ, 1965, №8 С. 1862.
27. Mladenov I., Liubcheva M. I. // Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1983, V.21. P.1223.
28. Бараш А. Н., Зверев М. П., Литовченко Г. Д., Костина Т.Ф. Влияние природы второго компонента на процесс гидразидирования сополимеров акрилонитрила // ВМС., 1984, Т.26 Б, С.687.
29. Сорёнсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с.211.
30. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия. 1981.
31. Патент RU № 2387673, кл. С 1 , опублик. 27.04.2010.
32. Патент RU 2323944 С1, С08F 212/36, 220/44, 8/32, С08L 35/06, опубликован 10.05.2008
33. Патент RU 2243242С1, С08J5/20 опубликован 27.12.
34. Васильева Н.В. Теоретическое введение в органический синтез. Москва. Просвящение. 1976.
35. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. химия синтетических полимеров, изд. 2-е, Изд. «Химия», 1964.
36. Миронов В.А., Янковский С.А.. Спектроскопия в органической химии М.: Химия, 1985.-с.42-48.
37. Ю.Д. Семчиков «высокомолекулярные соединения», Москва – Нижний Новгород Издательский центр «Академия» 2003., с. 351
38. Н.Г.Полянский, Г.В.Горбунов, Н.Л.Полянская. Методы исследования полимеров. М., «Химия» 1976., 208 с.
39. Гинзбург О.Ф., Петров А.А. Лабораторные работы по органической химии. -М: Высшая школа, 1974.
40. Ю.Д. Семчиков «высокомолекулярные соединения», Москва – Нижний Новгород Издательский центр «Академия» 2003., с. 351

41. Вайсберг А., Проскауэр Э. Органические растворители: физические свойства и методы очистки. - М.: Иностранная литература, 1958.
42. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976.

Список опубликованных работ

2. Н.М. Рустамова, М.М. Каримов, М.К. Рустамов, М.Г. Мухамедиев, Т.И. Муминжанов. Разработка технологии получения товарных продуктов йода из местных рассолов с применением ионообменных материалов. Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки о полимерах». Ташкент., 2010., с. 78-79.
3. М.Г. Мухамедиев, М.К. Рустамов, М.М. Каримов, Т.И. Муминджанов, Н.М. Рустамова. Технология извлечения йода из попутных вод нефтяных скважин «МУБАРЕКНЕФТЕГАЗ». Международная научная конференция. Сб.научных статей. Ташкент., 21-23 октября. с.116-117.
4. М.Г. Мухамедиев, М.М. Каримов, Н.М. Рустамова, М.Холматов. Инновационная технология извлечения редких металлов из технологических растворов сорбентами на основе местного сырья. Международная конференция «Наука о полимерах: Вклад в инновационное развитие экономики». Ташкент., 2011., с.245-246.
5. М.К. Рустамов, М.М. Каримов, Н.Д. Хосилов, Ф.Р. Тураева, Г.А. Хмелевская, М.Г. Мухамедиев, Н.М. Рустамова. Разработка новой технологии извлечения урана из технологических растворов НГМК. Материалы Республиканской научно-технической конференции «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли». Навои. 2012. с.550.
6. М.К. Рустамов, А.Н. Дьяченко, М.Г. Мухамедиев, М.М. Каримов, Н.М. Рустамова. Очистка технологических растворов от урана с применением волокнистых сорбентов. Материалы II-ой Международной Казахстанко-Российской конференции по химии и химической технологии. II-том. Караганда., 2012., с.72-74.

7. М.М. Каримов, М.К. Рустамов, Т.И. Муминжанов, М.Г. Мухамедиев, Г.А. Гладкова, Н.М. Рустамова. Влияние природы окислителей и среды на процесс окисления йода в природных водах. Кимёнинг долзарб муаммолари. Самарканд-2009. с.29-30.
8. Н.М. Рустамова, М.К. Рустамов, М.М. Каримов, Э.Р. Тимербаева. Исследование сорбции молибдена из технологических растворов АГМК.//Материалы международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». Навои. 2013. с. 390.
9. М.К. Рустамов, М.М. Каримов, Н.М. Рустамова, Э.Р. Тимербаева. Ионообменные материалы для извлечения драгоценных и благородных металлов. Материалы IV научно-практической республиканской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Термез. 2014. Т.1., с. 83-84.
10. М.К. Рустамов, М.М. Каримов, М.Г. Мухамедиев, Н.М. Рустамова. Патент РУз IAP 04615. 31.12.2012. Способ получения ионообменных гранулированных материалов.
11. М.К. Рустамов, М.М. Каримов, М.М. Халматов, Н.М. Рустамова, М.Г. Мухамедиев. Исследование сорбции редких металлов из технологических растворов АГМК новыми ионитами. Химия и химическая технология. 2014. №2, с. 62-65
12. М.К. Рустамов, Д.А. Гафурова, М.М. Каримов, Н.М. Рустамова, Д.Ж. Бекчонов, М.Г. Мухамедиев. Применение ионообменных материалов с высокой удельной поверхностью для решения экологических проблем. Экологическая химия., №1. 2014. с.32-39