

Министерство высшего и среднего специального
образования Республики Узбекистан

Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо
Улугбека

Химический факультет

Кафедра химии полимеров

Худайназарова Адолат

Изучение морфологии сополимеров акрилонитрила с
гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином

Выпускная работа

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Бабаев Т.М.

Ташкент-2014

Ўзбекистон Республикаси Олий ва Ўрта махсус таълим вазирлиги

Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университети

Кимё факультети

Полимерлар кимёси кафедраси

Худайназарова Адолат Шокир қизининг

МАЛАКАВИЙ БИТИРУВ ИШИ

Акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5,-триакрилилтриазин
билан сополимерлари морфологиясини ўрганиш

Илмий рахбар :

к.ф.д.,проф. Бобоев Т.М.

Тошкент-2014

МУНДАРИЖА

Бет

I.Кириш.....	4
II.Адабиётлар шархи.....	6
Акрилонитрил асосидаги ионитлар ва уларнинг хоссалари..	6
III.Олинган натижалар ва уларнинг тахлили.....	16
3.1.Акрилонитрил билан гексагидро-1,3,5,- триакрилтриазин суспензион сополимерлаш	16
3.2.Акрилонитрил ва гексагидро -1,3,5,-триакрилилтриазин сополимерини диэтиламин билан кимёвий модификациялаш.....	17
3.3.Акрилонитрил ва гексагидро-1,3,5,-триакрилилтриазин сополимери структурасини электрон микроскопик усулда ўрганиш	18
3.4.АН-ГТТ сополимерларинингкимёвий турғунлиги.....	25
IV.Экспериментал қисм.....	26
V.Хулосалар.....	31
VI.Фойдаланилган адабиётлар рўйхати.....	32

I. КИРИШ

Ишнинг долзарблиги. Ионалмашувчи полимерматериаллар синтези ва улар хоссаларини ўрганиш юқори молекуляр бирикмалар кимёси соҳасидаги муҳим илмий ўналишлардан бири ҳисобланади. Улар сўнгги йилларда гидрометаллургияда, халқ хўжалигининг турли соҳаларида, тиббиётда ҳамда экология ва атроф муҳитни муҳофаза қилиш муаммоларини ечишда кенг миқёсда қўлланилмоқда. Ҳозирда бундай сорбентларнинг қўлланилмайдиган фан ва техниканинг бирор соҳасини кўрсатиш бирмунча қийин.

Маълумки, ионалмашувчи материаллар саноатда функционал бирикмаларни поликонденсациялаш, ионоген мономерларни полимерлаш ва уларни бифункционал мономерлар билан сополимерлаш усуллари билан олинади. Булар орасида истиқболли ҳисобланган полимеризацион усулнинг ривожланиши талабга жавоб берадиган ионоген гуруҳларга эга винил мономерларнинг камёблиги ва уларни полимерлаш жараёнларининг мураккаблиги билан чегараланади.

Шунинг учун ионалмашувчи материаллар олиш учун тайёр полимерларни кимёвий модификациялаш ёки винил мономерларни бир вақтнинг ўзида чокловчи агент бўлиб хизмат қилувчи ва механик ҳамда пишиқ структуралар ҳосил қилувчи бифункционал мономерлар билан сополимерлаш усули кенг миқёсда қўлланилади. Шу муносабат билан акрилонитрил асосида чокловчи агент воситасида полимерлаб олинган тўрсимон структурали полимернинг циан гуруҳини кимёвий модификациялаш ионитлар ва ионалмашувчи материаллар яратиш соҳасида долзарб ва истиқболли ҳисобланади.

Донадор сорбентлар алоҳида механик ва кимёвий пишиқлик талаб қилинадиган турли хил технологик жараёнларда эритмаларни концентрлашда, алоҳида заҳарли ёки ниҳоятда қимматбаҳо компонентларни технологик эритмалардан ва сув таъминоти манбаларидан ажратиб олишда ишлатилади. Бунда донадор сорбентнинг ички ва сиртки структурасини характерлаш муҳим аҳамиятга эга.

Ишнинг мақсади: Суспензионсополимерлаш усули билан акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5,-триакрилилтриазин билан чокланган сополимерини диэтиламин билан кимёвий модификациялаш ва электрон микроскоп усули билан сорбентнинг морфологиясини ўрганишдан иборат.

II. Адабиётлар шарҳи

Акрилонитрил асосидаги ионитлар ва уларнинг хоссалари

Саноатнинг турли соҳаларига ионалماшиш жараёнларини тадбиқ қилиш ионалмашувчи материаллар, ионалмашувчи қатронлар, сорбентларнинг янги турлари пайдо бўлишини келтириб чиқарди. Акрилонитрил ва унинг сополимерлари асосида синтез қилинган толасимон ва донатор сорбентлар турли хил ионларни танлаб сорбцияловчи ионалмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи материаллар қаторида алоҳида ўринга эга.

Ионитлар синтези учун акрилонитрилни (АН) суспензияда сополимерлаш усули кўп ишлатилади. АН асосидаги ионитларни унинг дивинилбензол, диалилфталат, гексаметилендиметакриламид ҳамда N,N'-метилен-бис-акриламид ва бошқалар билан сополимерларидан олинади. Бу сополимерларнинг синтези ҳар хил иницирловчи системалар иштирокида турлича усуллар билан амалга оширилади ва уларнинг хоссалари адабиётда кенг ёритилган.

Суспензион сополимерлаш усули билан 5-95% дивинилбензол (ДВБ) ва 1-15% стирол ёки АН аралашмасидан 50⁰С да сувли муҳитда 2-этилгексанол иштирокида ғоваксимон структурали чокланган сополимер олинган. Сополимерлар зичлиги 0.7850 г/л, ғоваклилиги 29.74% , солиштира сирти 10.35 м²/г ва ғовакларни ўртача диаметри 151.7 нм бўлган [1]. Ғовак ҳосил қилувчи сифатида чизиқли полистирол фойдаланиб АН, стирол ва ДВБ суспензион полимерланганда макроғовакли полимерлар олинган [2].

Адабиётларда АН ни бошқа мономерлар билан сополимерланиши ҳақида маълумотлар бор. Масалан, Япониялик кимёгарлар АН ни β-стиролсульфонат натрийи билан сувли муҳитда калий персульфат-натрий бисульфати системаси билан иницирлаб ва β-стиролсульфонамид билан диметилформаид эритмасида азо-бис-изобутиронитридан инициатор сифатида фойдаланиб сополимерланиш реакцияси ўрганилган [3].

[4] ишда акрилонитрилнинг донор ва акцептор табиатли мономерлар билан N-мономер-пероксид донор-акцептор комплекси парчаланишидан

ҳосил бўлган радикаллар билан активланган паст ҳароратли эмульсион сополимерланиш ўрганилган. Сополимер таркибини дастлабки мономерлар композициясини танлаш орқали прогнозлаш имконияти кўрсатилган.

Стирол билан акрилонитрил сополимерланишидаги занжир узилиш механизмини аниқлаш учун айланувчи сектор усули билан мономерларнинг ҳар хил нисбатида радикалларнинг ўртача мавжудлик вақти ўлчанган. Ўрганилган системада занжир узилиш жуда кичик унумлардан бошлаб диффузия билан назоратланади ва узилиш тезлиги константаси мономерлар аралашмаси таркибига боғлиқ бўлиши муаллифлар томонидан кўрсатиб берилган[5].

Енальев В.Д.ва бошқалар [6] акрилонитрил билан стирол сополимерларини тиксотроп дисперсион муҳитли мономерлар барқарор эмульсиясини қўллаб узлуксиз суспензион полимерлаб олиш мумкинлиги кўрсатилган. Муаллифларнинг таъкидлашича, бундай эмульсиялар диспергирловчи аралаштиришсиз бузилмайди. Бунда дисперсион муҳит-стабилизаторнинг муҳим компоненти бўлиб, унга тиксотроп хоссаларни берувчи, бентонит ҳисобланади. Ишлаб чиқилган усул бўйича муаллифлар узлуксиз усул билан шаффоф ва босим остида қуйиш, экструзия ва пресслаш усуллари билан осонлик билан буюмга айланадиган акрилонитрил ва стирол сополимерларини олишга муваффақ бўлдилар [7].

Акрил мономерларнинг сополимерланишини ўрганишда полимер-мономер заррачалари шаклланишининг усули ҳосил бўладиган сополимер таркибини ҳам белгилайди. Сорбцион хоссали полимерлар синтезида сополимер таркибини бошқариш алоҳида ўткир муаммо ҳисоблади. Синтез жараёнидаги сополимер таркибининг ножинслилиги нафақат сополимерланаётган мономерлар реакция қобилятининг фарқланиши, балки полимерланиш вақтида полимер-мономер заррачаларида сополимер концентрациясининг ўзгарувчанлиги билан ҳам белгиланади [8]. Бирмунча самарали микроэмульсияланиш изопрен-АН системасида ионоген (Е-30) ва

ноиноген оксиэтилланган цетил спирти $C_{16}H_{33}-(C_2H_4O)_{20}H$ (Ц-20) эмульгаторлари аралашмаси иштирокида кузатилган [9].

Полимер занжири ривожланишини назоратловчи агентлар иштирокида винил мономерларини радикал полимерлаш полимерлар синтетик кимёси ривожланишдаги истикболли йўналишлардан ҳисобланади[10-13]. Кейинги йилларда радикал сополимерланишда полимер занжири ривожланишини бошқаришнинг самарали усуллари ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

[14] ишда АН билан стиролнинг гомо- ва сополимерланиши С-фенил-N-трет-бутилнитрон (ФБН) ни занжир ўсиш регулятори сифатида эътириб ўрганилган. Муаллифларнинг таъкидлашича, реакция ФБН сиз биржинсли бўлмаган сополимерлар ҳосил бўлиши билан боради. ФБН иштирокида эса сополимер таркиби мономерлар аралашмаси таркибига конверсиядан қатъий назар мос келади. Бу ФБН иштирокида олинган сополимернинг юқори даражада композицион биржинслилигидан далолат беради.

Семёнычева Л.Л. ва бошқалар [15] стирол билан акрилонитрилнинг радикал сополимерланишига занжир ўсиш регулятори сифатида 2-метил-2-нитрозопропан (МНП) таъсирини ўрганишган. Улар реакция аралашмада МНП нинг мавжудлиги нафақат стирол билан акрилонитрил сополимерланишининг кинетик параметрларини бошқариш имконини беради, балки жараён тезлиги бироз секинлашганда ҳам сополимерларнинг молекуляр-массавий характеристикаларини ҳам самарали бошқариш имконини беришини кўрсатганлар. Муаллифлар фикрича, мазкур ҳолатда макромолекулалар синтези ҳам одатдаги радикал полимерланиш схемаси ҳам қайтар ингибирлаш механизми бўйича боради. Бироқ ингибирлаш хоссаси, стиролни радикал гомополимерлашдаги занжир ўсиш регулятори сифатида МНП дан фойдалангандагига қараганда бироз паст [16].

Рашидова С.Ш. ва бошқалар [17-22] акрилонитрилни ғоваксимон микросферик силикагель сиртида ва бир босқичли *in situ* золь-гель усули билан полимерлаб селективкомпозицион полиакрилонитрил-кремнезем

сорбентларини олганлар. Акрилонитрилнинг силикагель сиртида радикал полимерланиш кинетикаси ўрганилган. Реакция шароитларида полиакрилонитрил (ПАН) нинг 15% га яқини сорбент сирти билан боғланиши, катта қисми эса силикагель томонидан сорбцияланиши кўрсатилган. Муаллифлар фикрича, макромолекулалар ва сорбент сирти орасида ковалент боғлар ҳосил бўлиши, силикагель сиртида фаол радикаллар ҳосил бўлиши гидроксил гуруҳларга занжир узатилиш реакцияси билан бориши мумкин.

Акрилонитрилнинг чокланган полимерларига анион- ёки катион- алмашиш хоссаларини бериш учун улар модификацияланади. $C\equiv N$ гуруҳнинг реакцион қобилияти юқори ва турлича бўлганлиги сабабли АН полимерларининг хоссаларини уларни кўплаб реагентлар билан ишлаш йўли орқали нисбатан осон модификациялаш мумкин. Нитрилларнинг қатор реакциялари, биринчи навбатда, гидролизга асосланган реакциялар саноатда кенг қўлланилади. Сўнгги йилларда нитрил гуруҳлар тутган юқори молекуляр бирикмаларни кимёвий ўзгартириш соҳасида жуда муҳим тадқиқотлар амалга оширилди.

Маълумки, полиакрилонитрилни натрий гидроксиднинг сувли эритмаси билан гидролизлаганда акриламиднинг натрий акрилати билан статистик сополимери ҳосил бўлади ва акриламид ҳамда акрилат гуруҳлар концентрацияларининг моль нисбати гидролиз учун олинган ишқор миқдорининг ортиши билан пасаяди [23-26].

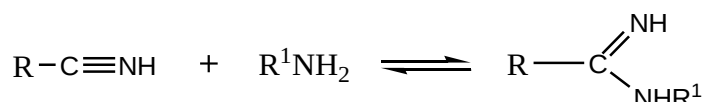
Нитрил гуруҳлар гидротацияси ва гидролизи кислота ва асослар иштирокида амалга ошади. Масалан, [27] ишда $C\equiv N$ гуруҳлар 75-95% ли сульфат кислота таъсирида амид, имид ва карбоксил гуруҳларга айланиши кўрсатилган. Маҳсулотнинг тузилиши ва хоссалари H_2SO_4 концентрацияси ва реакциянинг бошқа шароитларига боғлиқ.

Полиакрилонитрилни 65% ли HNO_3 билан $-8^{\circ}C$ да ишлаб асосан акрилонитрилва акриламиддан иборат полимер олинган. Полиакрилонитрил [ПАН] нинг нитрил гуруҳлари диметилформамидда

концентрланган хлорид кислота таъсирида [28,29] ваводород хлорид атмосферасида узоқ ушлаб турилганда [30] гидратланади.

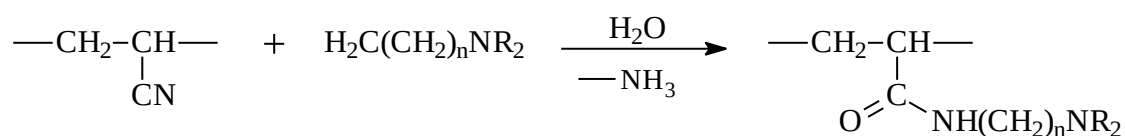
Суялтирилган сульфат кислота иштирокида АН билан изобутилен сополимери гидролизланиб $\text{C}\equiv\text{N}$ гуруҳлар карбоксилга айланади [31].

Маълумки, нитрилларга аммиак ва бирламчи ёки иккиламчи аминларнинг эркин асослар кўринишдаги амидинлар ҳосил қилиб бирикиши кўйидаги схема бўйича боради:

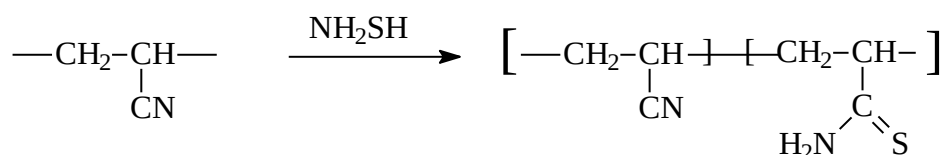


Нитрилларни аминлаш кислоталар таъсирида тезлашади. Нитриллар бирор қўшимчасиз деярли аминланмайди, кислоталар таъсирида эса кўпинча юқори унумда амидинлар ҳосил қилади. Амидинлар синтезида нитриллар ва аминларданиборат реакциялар аралашмага амалда камдан-кам ҳолларда эркин кислоталар қўшилади; одатда нитриллар ва аминларнинг тузлари аралашмаси 125-300⁰С оралиғида қиздирилади. Тузлар сифатида кўпинча сульфонатлар, гидрохлоридлар ва тиоцианатлар, ҳамда нитратлар, ацетатлар ва нордон селенатлардан фойдаланилади. Иккиламчи ароматик аминлар тузлари ва бирламчи алифатик аминлар тузлари ёрдамида аминлаганда амидинлар унуми юқори бўлмайди [32].

Полиакрилонитрил ҳамда АН нинг 5-10% ли винилацетат билан сополимери сув иштирокида 115-120⁰С да мўл $\text{N,N}'$ -диаминопропан ёки бошқа бирламчи-учламчи диаминлар билан таъсирлашиб диалкиламиноалкиламид звенолари кўп бўлган анионли полиэлектролитлар ҳосил қилади [33].



Акрилонитрил ва акрилотиаамид звенолардан иборат полимер диметилформаидда ПАН ни аммоний гидросульфиди билан ишлашорқали олинган [34]. Мазкур усул билан модификациялаб олинган полимер чизикли тузулишини сақлаши кўрсатилган :



Нитрил тутувчи толанинг тиаамид гуруҳлари платина гуруҳи металлари юқори даражада сорбциялаш қобилиятига эга[35].

Диметилформаид муҳитида ПАН ни гидразин-гидрат билан ишлаб структураланган полимерлар олинган[36].Макрозанжирларни чоклаш икки нитрил гуруҳининг гидразин-гидратнинг иккита молекуласи билан таъсирлашишига асосланган. Бунда 3 ва 5 ҳолатда макромолекуляр қолдиқлари билан ўрин алмашган 4-амино-1,2,4,-триазоль ҳалқалар ҳосил бўлади.

Акрилонитрил сополимерларини гидразин-гидратнинг сувли эритмалари билан модификациялаганда уч ўлчамли тўр билан бир қаторда полимерларга сорбциялаш хоссаларини берувчи асосли характерга эга гуруҳлар ҳосил бўлади[37].

[38] ишда АН билан метилметакрилат ва итакон кислотаси сополимерини гидразинлаш реакцияси толасимон сорбентлар олишда эркин радикаллар тўпланиши билан содир бўлиши кўрсатилган. Гидрогенлашда ҳосил бўладиган молекулалараро ва ички молекуляр боғлар молекуляр ҳаракатчанликни чеклаб қўяди ва стерик қийинчиликлар келтириб чиқаради, бу эса эркин радикаллар стабилланишига олиб келади.

[39] ишда келтирилган усул бўйича,этил спирти ва толуол (1:1) аралашмасидан ювилган ва ҳавода қуритилган органик чўктирувчи ваннада ПАН толаси 25⁰С да диметилформаиднинг 5% ли эритмаси билан ишланган

ва 100% ли намликкача сиқилган. Сўнгра тола 60-100⁰С ҳароратгача гидразин-гидратнинг сувли эритмаси билан ишланган ва 1-4 соат давомида азот атмосферасида 120-160⁰С да қиздирилган. Реакция шароитигача кўра тола макромолекулалари занжири ҳамчизикли, ҳам молекулалараро чокланишга эга бўлган.

Полиакриламидоксим ёки полигидроксам кислоталар ҳосил бўлишига олиб келувчи ПАН билан гидроксиламин таъсирлашишжараёни ўрганилган [40]. Бундаймодификацияланган тола ионалмашуш ва комплекс ҳосил қилиш қобилиятига эга бўлади.

АН билан ДВБ сополимерлари асосида диаминлаш реакцияси орқали анионитлар олинган [41]. Аминловчи агентлар сифатида этилендиамин ва аминоэтилэтаноламиндан фойдаланилган. Олинган ионалмашувчи қатронлар циклик структурага эга бўлиб, сиғими 1.2ва 2.7 мг-экв/г ни ташкил қилган. Бундай анионитлар саноатда нодир металлрни ажратиб олишда қўлланилади.

Саноатда оқава сувларни хром анионларидан тозалаш сўнгтийилларда сув ҳавзалари ифлосланиши ва кутилаётган сув камёблиги муносабати биланалоҳида долзарб масала бўлмоқда. [42]ишда гальваник цехлароқава сувларини хром ионларидан тозалашда сорбентлар сифатида таркибидаасосли винилпиридин гуруҳлари тутган ва статикалмашуш сиғими(СОЕ) 1.1-1.2 мг-экв/г га тенг модификацияланган полиакрилонитрил толаси ВИОН-АН-1 дан фойдаланиш таклиф қилинган.

Хром (VI) ионларини ушлаш қобилиятига эга анионалмашувчи толасимон сорбент олиш мақсадида сувсиз эритмаларда 100⁰С дан юқори ҳароратда „Нитрон” толасигексаметилендиамин (ГМД) билан кимёвий модификацияланган [43].Хром (VI) ионларига нисбатан юқори сорбцион сиғимга эга АСХ-64 маркали толасимон сорбент олинган. Оқава сувларнинг узлуксиз оқимдаги тозалаш даражаси 100% га етган.

[44-47] ишлар муаллифлари ГМД билан ПАН толалари реакциясини 5%(ҳажмий) диметилформамид қушилган сувли муҳитда олиб борганлар.

Максималь СОЕ 2 мг-экв/г га етган. Реакцион аралашмага 3-5% (массавий) гидроксилламин сульфатини қўшиш сорбентлар СОЕ сининг кескин ортишига олиб келган.

Полиакрилонитрил ва АВ-17 анионити асосида олинган толасимон ионалмашувчи материаллар олинган[48]. Бу толалар триэтиламин билан ишланганполиакрилонитрилва стиролнинг дивинилбензол билан хлорметиллангансополимери аралашмасидан олинган. Бу толаларнинг иони сорбциялашимконятикўратилган [49], яъни булар асосида жаррохлик,гематологик,дермотологик ташкилотларда йирингли инфекцияларга қарши мақсадида йод тутувчи материаллар ҳамда эколого-техник масалаларни,масалан, ичимлик сувини хархилхавли касалликларкелтириб чиқарувчимикроорганизмлардан зарарсизлантириш учун фойдаланадиган ашёлар олиш мумкин.

Донадор кучсиз кислоталикатион алмашувчи материаллар дивинилбензол билан чокланган ПАН нитрилгурухларини ишқор билан гидролизлаб олинган.Олинган полимерларнинг Са ва Mg ионларини ютиши ғоваклилик,ғоваклар ўлчами ва солиштирма сиртига боғлиқлиги ўрганилган. Полимерлар Са ионларини 4 мг-экв/г гача қайтар ютиши ва улар Са ва Mg ионларини ажратишда хизмат қилишимумкинлиги кўрсатилган[50].

Л.А.Вольф ходимлари билан кучли кислотали муҳитда темир ва кобальт катионларига селективликни ошириш мақсадида полиакрилонитрил толасини 2-5% ли натрий металлметилсиликонатнинг сувли эритмаси билан96-98⁰С да ишлабанионалмашувчиполиакрилонитрил толаси олиш усулини ишлаб чиқдилар. Тола кобальтга нисбатан рН=1 да 50% ва темирга нисбатан рН=3 да 82% селективликка эга бўлган [51].

Статикалмашиш сиғими2,0 мг-экв/г га етган анион алмашувчиполиакрилонитрил материал янги олинган ПАН толасини дипропилпропендиамин-1.3 биланишлаш орқали олиш усули патентланган. Олинган толалар оқава сувларни тозалаш учунтаклиф қилинган [52].

[53] ишда тиосемикарбазидбилан модификацияланган полиакрилонитрил асосида олинган (Глипан-1) азот тутувчи толасимон сорбентнинг платина хлоркомплекси (IV)- K_2PtCl_6 га нисбатан сорбциялаш хоссалари ўрганилган. Муаллифлар таъкидлашича, Глипан-1 толаси нордон ва нейтраль эритмалардан платина (IV) хлоркомплексини ($C_{Pt}=1-10$ ммоль * л⁻⁹) ажратиб олиш қобилиятига эга.

Симанова С.А. ва бошқалар [54]хлорид комплекслардан платина металлари сорбциялаш учун ПАН билан поливинилспиртининг модификацияланган тιοамидгурухлар тутувчи пайвандсополимерлари қўллаган. Модификацияланган толаларнинг СОЕ қиймати платина металлари сорбциялаганда хона ҳароратида қуйидаги қатор бўйича камайишиқўрсатилган: $Pd(II)>Pt(II)>Ru(IV)>Jr(IV)>Rh(III)$. Глипан туридаги толасимон сорбентлар нитрат кислотали эритмалардан симоб (II) ни ажратиб олиш учун ишлатилиши мумкин [55].

Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университетининг полимерлар кимёси кафедрасида бу соҳада қатор йиллардан бери полиакрилонитрил асосида ҳам толасимон, ҳам донатор сорбентлар яратиш бўйича илмий тадқиқот ишлари амалга ошириб келинади.

Масалан, АН билан диаллилфталатнинг турсимон структурали донатор сополимерлари синтез қилинган. Мономерларнинг суспензион сополимерланиши 50⁰С да ДАК ва диспергирловчи агент – перфторланган карбон кислота тузи иштирокида олиб борилган. Олинган сополимерлар кимёвий модификацияланган ва катион алмашувчи ($COE=6.6-9.4$ мг-экв/г) ва анион алмашувчи ($COE=2.0-5.3$ мг-экв/г) қатронлар олинган [56,57].

[58-60]ишда полиакриламидоксимларёки полимер гидроксам кислоталар ҳосил бўлишига олиб келувчи ПАН билан гидроксилламин таъсирлашуви ўрганилган. Полигидроксам кислоталарнинг комплекси ҳосил қилиш хоссалари Fe^{3+} ионлари билан таъсирлашишида намоён бўлган.

АН нинг дивинилбензол ёки N,N'-метилен-бис-акриламид билан сополимерларини ҳархил органик аминлар билан модификациялаб ғоваксимондонадор сорбентлар олинган[61].

Келтирилган адабиётлар шарҳидан кўриниб турубдики, чокланган ғоваксимон,донадор сополимерлар,жумладан АН,стирол ва бошқа мономерлар асосида ҳам макроғовокли полимерлар синтези макроғовокли полимерлар олишга имкон беради,уларни кимёвий модификациялаш механик ва сорбцион хоссалари яхшиланган ионитлар беради. Бундай ионитларнинг сорбцион хоссалари қаторпараметрлар,жумладан уларнинг морфологиясига ҳам боғлиқ.

Шу сабабдан мазкур битирув малакавий ишда акрилонитрил билан агент гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин сополимерларини диэтиламин билан кимёвий модификациялаб олинган донадор ионитнинг структурасини ўрганиш мақсад қилиб қўйилди.

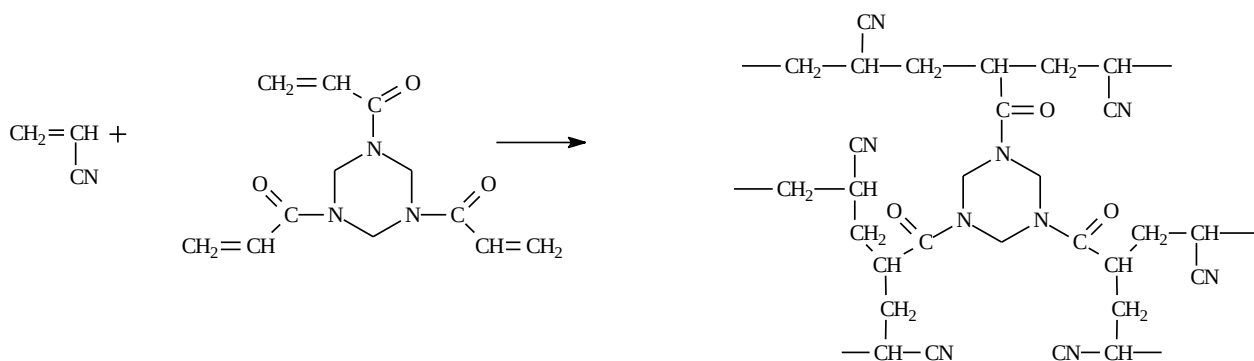
III. Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили.

3.1. Акрилонитрил билан гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазинни суспензион сополимерлаш

Акрилонитрилни чокловчи агент гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин (ГТТ) сополимерланиш суспензион усул билан инициатор сифатида азотизомой кислотаси динитрили (мономерлар аралашмасига нисбатан 1 масс.%), Ғовак ҳосил қилувчи – толуол, стабилизатор – сувда эрийдиган крахмал иштирокида NaCl нинг суви тўйинган эритмаси муҳитида 343 К ҳароратда, аралаштиргич тезлиги 450-500 айл/дақ да 5 соатгача киздириб олиб борилди.

Маълумки, суспензион сополимерлаш гетерофазали шароитда боради. Сополимерланиш ўз мономеридан эрийдиган ва сув-органик муҳитидан иборат томчиларда содир бўлади.

Реакцияга киришувчи компонентлар орасида ҳосил бўладиган сополимер структурасини схематик тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:



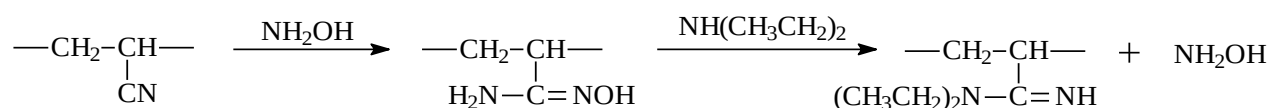
Шу усул билан акрилонитрилнинг гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин сополимери 95:5 нисбатли таркибда синтез қилинди. Олинган донатор сополимерполиакрилонитрил эритувчиларида эрмайди, бу эса унинг чокланган структурага эга эканлигини кўрсатади.

3.2. Акрилонитрил ва гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин сополимерини диэтиламин билан кимёвий модификациялаш

Сополимерни кимёвий модификациялаш учун кучсиз кислотали муҳитгача нейтралланган диэтиламин (ДЭА) нинг 10% ли эритмасида олиб борилди.

АН билан ГТТ нинг донаторсополимери аввал гидроксиламин (катализатор сифатида) билан ишланиб, сўнгра ДЭА билан реакцияга киритилди.

Сополимернинг акрилонитрил звеноларидаги кимёвий ўзгаришни қуйидаги реакция схемаси билан ифодалаш мумкин:



Аввал реакция аралашмага киритилган гидроксиламин (NH₂OH) Сополимернинг ДЭА билан реакцияга киришиши натижада чиқиб кетади ва амидин гуруҳлар ҳосил бўлади. Кимёвий ўзгартиришдан кейин Реакцион муҳитда гидроксил аминнинг мавжудлиги FeCl₃ нинг сувли эритмаси билан сифат реакцияси орқали тасдиқланди.

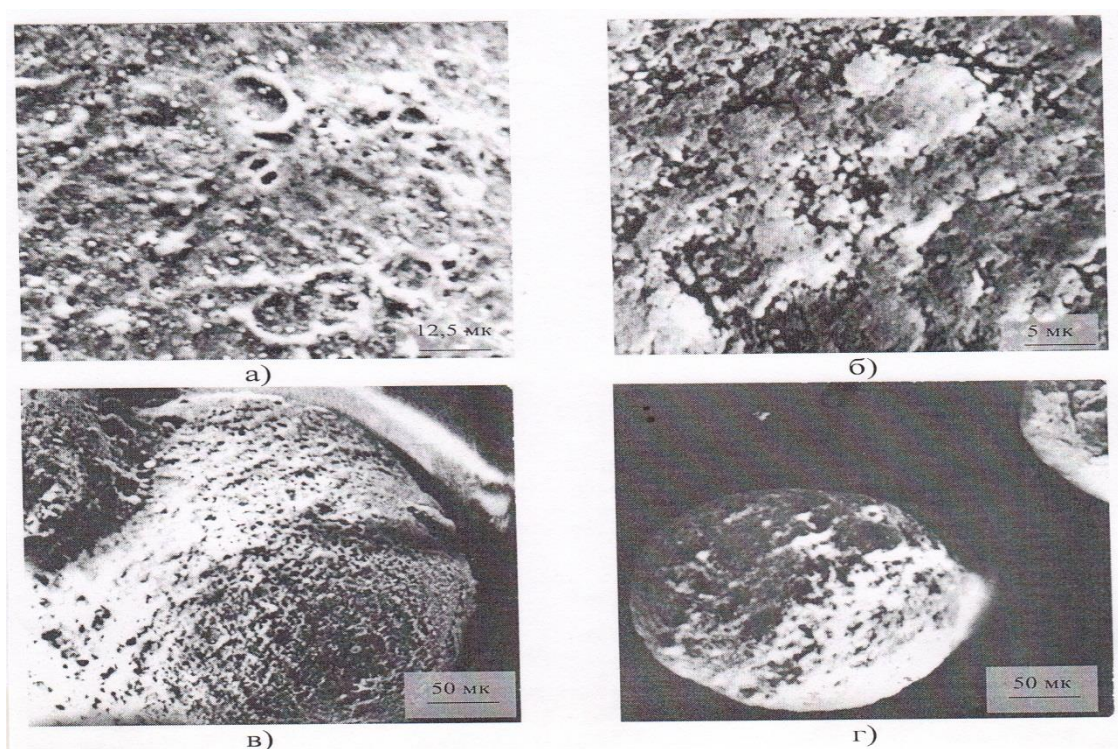
3.3.Акрилонитрил ва гексагидро-1,3,5- триакрилилтриазинсополимерлариструктурасиниэлектрон - микроскопик усулдаўрганиш

Ғоваксимон ионалмашувчи материалларнинг кенг миқёсда ишлатилиши тўрсимон структурали полиэлектролитлар структурасининг шаклланиш қонуниятларини ўрганишни тақозо қилади. Намуналарнинг ғоваксимон структурада ҳосил бўлиш механизми, асосан, инерт суялтирувчи (ғовак ҳосил қилувчи) табиати ва чокловчи агент миқдорига боғлиқ. Бунда асосий рольни полимерланишнинг бошланғич босқичларида ёқ занжирларнинг циклланиши ўйнайди ва бу кичик конверсион даражаларда системанинг бир-жинслилигини оширади. Чокловчи агентнинг ўртача ва юқори концентрацияларида бундай циклланиш чокланган гель-компакт микроўралмалар ҳосил қилади. Улар кейинги босқичларда ўралмалар орасидаги чокланиш нитаъминлайди ва полимер тўрнинг сийрак участкаларини ҳосил қилади. Ўз навбатида улар турлича фазовий структурали тўрсимон полиэлектролитлар, жумладан юқори ички молекуляр қулайликка эга гетероген полимерлар ҳосил бўлишига олиб келиши мумкин.

Акрилонитрил ва гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин (ГТТ) чокланган сополимерлари морфологиясига чокловчи агент ва ғовак ҳосил қилувчи толуол миқдори таъсирини ўрганиш мақсадида электрон –микроскопик тадқиқотлар ўтказилди. Тажрибалар асосан 10 ва 30 % ғовак ҳосил қилувчи иштирокида олинган ғоваксимон структурали АН билан ГТТ сополимерлари ҳамда улар асосида олинган ионитлар билан амалга оширилди. Солиштириш учун толуол қўшмасдан олинган сополимерлар (АН нинг ГТТ билан гель сополимери) структураси ҳам ўрганилди.

1-расмда ғовак ҳосил қилувчи толуолнинг ҳархил миқдорли иштирокида олинган АН-ГТТ сополимерлари электрон микроскопияси натижалари келтирилган.

Олинган натижалар сополимерларнинг мунчоқлар ўлчами ва шакли нуқтаи назаридан ҳам, структуравий ўзига хослиги (сирт ва ички соҳалар структураси) нуқтаи назаридан ҳам сезиларли гетерогенлигидан гувоҳлик беради. Кўриниб турибдики, сополимерлар доирасимон (оваль) шаклга эга бўлиб, уларнинг кўпчилиги шакли бўйича турлича ярим ўқлар нисбати эллипсоидларга мос келади. Тўлиқ сферик заррачалар анча кам кузатилади. Заррачалар ўлчамида ҳам сезиларли даражада фарқ кузатилади, яъни микроннинг ўндан биридан бир неча юз ва ҳатто минг микронгача, яъни миллиметрли даражагача етади.



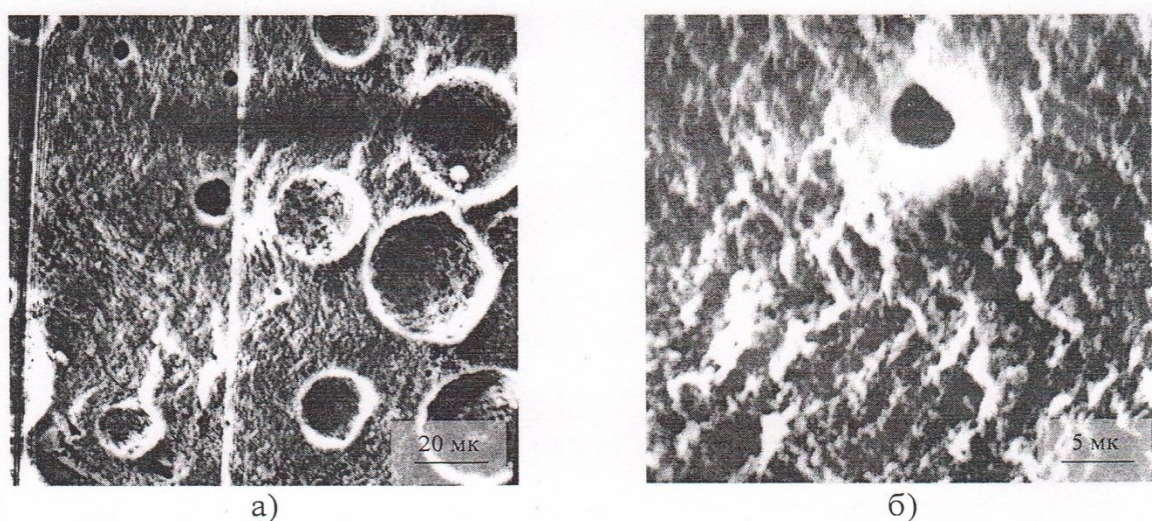
1-расм.

10 (а) ва 30(б) % ғоваклантирувчи иштирокида олинган АН-ГТТ сополимерлари ва шу намуналар сирти структураси (в) ва (г) электрон-микроскопик суратлари.

Олинган натижаларни, яъни структуравий хосликни қиёслаш учун ғовак ҳосил қилувчи қўшмасдан олинган сополимернинг (АН-ГТТ гель сополимери) ҳам структуралари ўрганилди.

2-расмда ғовак ҳосил қилувчисиз (толуолсиз) синтез қилинган АН-ГТТ гель сополимерининг электрон –микроскопик суратлари келтирилган.

2-расмдан кўриниб турибдики, сирт структураси бирмунча биржинсли структурадан иборат(кичик йириклаштиришларда).Бироқ катта йириклаштиришларда ($\times 1000$ ва ундан юқори) структура биржинсли бўлиб,нисбатан бирхил ўлчамли нотўғри шаклдаги заррачалардан иборатлиги яққол кўринади.Баъзан заррачалар сиртида ўлчами бирмунча ўн мкм га етадиган жуда йирик ғоваклар ҳам учрайди. Булар ғоваклар эмас,синтез, коагуляция, ювиш,қуритиш ва ҳ.к. жараёнлар натижасида сиртда пайдо бўлган ясси чуқурликлар бўлиши мумкин.

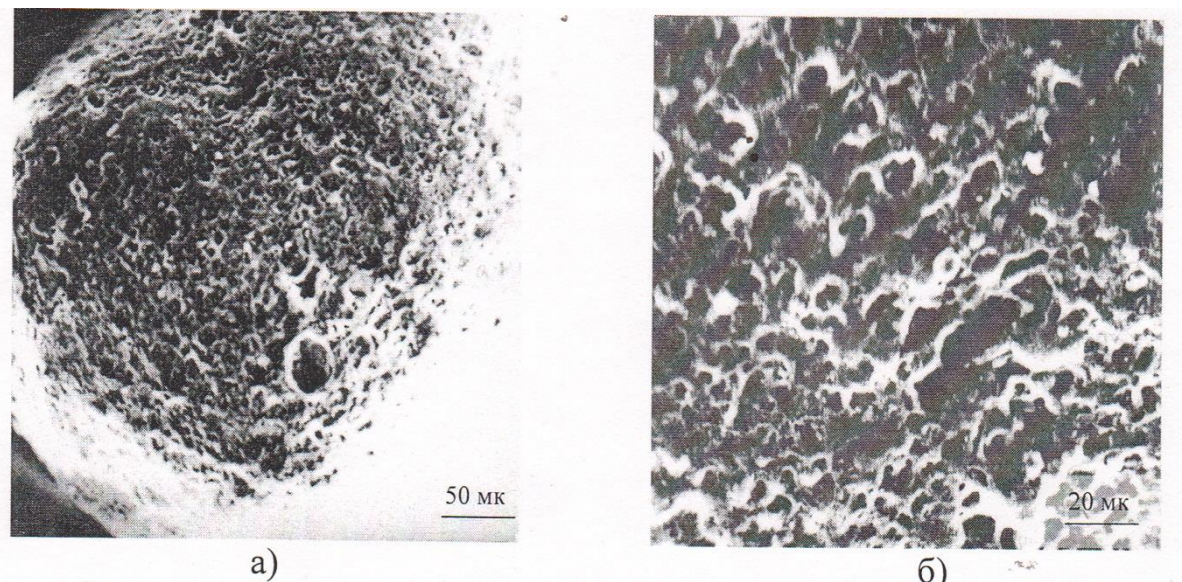


2-расм.

Катталаштириш: а)500ваб)2000 марта Ғовак ҳосил қилувчи (толуол) сиз синтез қилинган АН-ГТТ сополимерининг электрон –микроскопик сурати.

3-расмда ғовак ҳосил қилувчи-толуолсиз олинган акрилонитрил-ГТТ гель сополимери кесмасининг электрон-микроскопик суратлар келтирилган.

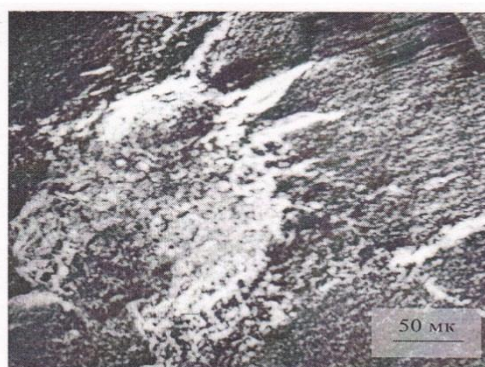
Келтирилган 3-расмда кўриниб турибдики АН-ГТТ сополимери намунасининг кесмасида ғовакли мавжуд: Микрон ўлчамли ғоваклар мунчоқ заррачалар ҳажмида бир текисда тақсимланган.



3-расм.

Катталаштириш: а)200ва б)500 марта ғовак ҳосил қилувчи-толуолсиз синтез қилинган АН-ГТТсополимери кесмасининг электрон–микроскопик сурати.

Реакцион аралашмага 10% ғовак ҳосил қилувчи қўшиб олинган АН ва ГТТ сополимери намунасининг структураси, айниқса, кичик катталаштиришлардагель сополимер структурасибилан деярли бир хил. Бироқ200 марта катталаштирганда 10% толуол иштирокида олинган сополимержуда катта миқдорда ғоваклар тутади ва уларни мунчоқлар (гранула) сиртинитекширгандаёқ кўришмумкин. Натижалар 4-расмда келтирилган.



а)



б)



в)

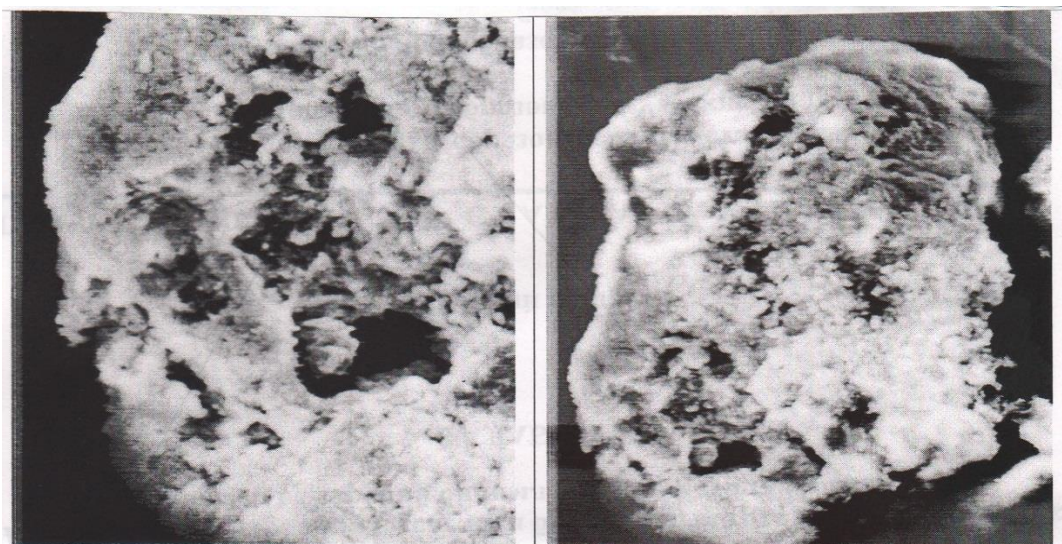
4-расм.

Катталаштириш: а) 200;б) 500 ва в)350 марта10% (а,б) ва 30%(в) ғовак ҳосил қилувчи иштирокида синтез қилинган АН-ГТТ сополимерлари кесмаларининг электрон-микроскопик сураатлари.

10% толуол иштирокида олинган сополимернинг ички структураси гельсополимерига карагандаанча зич ва тўрсимон ёки дондор характерга эга эканлиги юқори катталаштирилгандааниқ кўриниб турибди(4-расм,б).

4-расм б)да 30% толуолиштирокида олинган сополимернинг электрон-микроскопикўрганиш натижаси келтирилган.Кўриниб турибдики (4-расм, в) сополимермунчоқларининг сирти ҳархилмайда структураларҳосилбўлганлиги сабабли жуда ҳам текис эмас,қизиғи шундаги намуна сиртига кўра ғоваклиликдеярли кўринмайди.Бу структуранинг сезиларли даражада зичлашишидан бўлса керак. Айни сополимернинг структуравий ножинслилиги мунчоқлар кесмасидан яққол кўриниб турибди; икки тур структуранамаён бўлади-майда зич тур ва йирикмунчоқларнинг ораларидағоваклар мавжудбўлган анча кўпол агрегатлар .

30% ғовак ҳосил қилувчи иштирокида олинган АН билан ГТТ сополимерлари намунасининг структураси, юқорида айтиб ўтилганидек, гель сополимер структурасига яқин (5-7 расм). Бироқ нисбатан юқори катталаштиришларда (900 марта) структура биржинсли ва ўлчами бўйича етарли даражада биржинсли нотўғри шаклдаги мунчоқлардан таркиб топгандек бўлибкўринади.



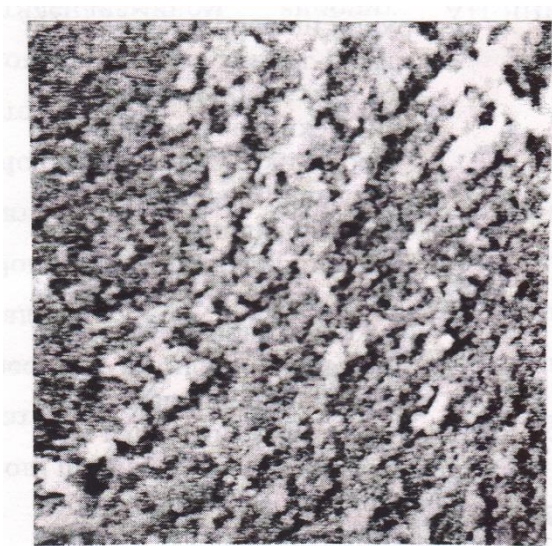
5-расм.

Акрилонитрил-ГТТ сополимери (30% толуол) нинг электрон-микроскопиксурати(900 марта катталаштирилган).

6-расм.

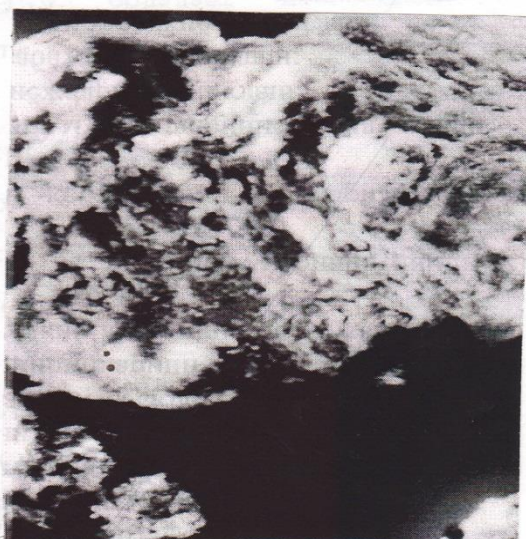
Акрилонитрил-ГТТсополимери (30% толуол) нинг электрон-микроскопик сурати (270 марта атталаштирилган).

8-расмда диетиламин билан модификацияланган АН-ГТТ сополимерининг электрон-микроскопиксурати келтирилган. 8-расмдан кўриниб турибдики, сополимер сиртида дефектлари бўлган ўлчами бўйича бирмунча биржинсли структурадан ташкил топган.



7-расм.

АН-ГТТгель сополимерининг
электрон-микроскопик сурати.270
марта катталаштирилган.



8-расм.

10% диэтиламин билан
модификацияланган АН-ГТТ
сополимерининг электрон-
микроскопик сурати,450 марта
катталаштирилган.

Юқорида таърифланган тўрлар жуда ҳам зич ва каттиқ эмас, бу унинг сорбциялаш жараёнида бироз бўкиши мумкинлигини таҳлил қилишга асос бўлади.

Олинган натижалардан хулоса қилиш мумкинки, АН билан ГТТ чокланган сополимерлар структурасини электрон-микроскопик ўрганиш инерт ғовак ҳосил қилувчининг ва чокловчи агент миқдорининг ғовак структуралар ҳосил бўлиш жараёнини аниқлаш имконини беради.

3.4. АН-ГТТ сополимерининг кимёвий турғунлиги

АН ва ГТТсополимери асосида олинган донатор сорбентларнинг кимёвий турғунлиги турли хил агрессив реагентларда ўрганилди. Текшириладиган сорбентларнинг ҳархил агентлар, жумладан кучли оксидловчиларга нисбатан, кимёвий турғунлигини характерлаш учун қабул қилинган усуллардан фойдаланилди. Модификацияланган сополимер намунаси турли хил кислота ва ишқор эритмасида ҳафта давомида ушланди. Намуналар кимёвий агентлар қолдиқларидан тозаланиб, сўнг уларнинг СОЕ қиймати аниқланди. Қуйида келтирилган жадвалда сорбент намунасининг турли хил муҳитларга нисбатан турғунлигини характерловчи маълумотлар келтирилган.

Кимёвий реагентларнинг сорбент СОЕсига таъсири

Муҳит	СОЕ, мг*экв		СОЕ _{охир} /СОЕ _{бошл} , %
	Бошида	Охирида	
5 % ли HCl	2.56	2.28	89.06
5% ли NaOH	2.56	2.34	91.14
5% ли HClO ₄	2.56	2.44	95.31
Ҳавода, 100 ⁰ C	2.56	2.50	97.65

Келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, 95:5 моль % нисбатда олинган акрилонитрил билан гексагидро-1,3,5-триакрил триазиннинг донатор сополимери асосида диэтиламин билан кимёвий модификациялаб олинган сорбент кимёвий агрессив агентларга етарли даражада турғунлик кўрсаткичларига эга.

IV.Эксперименталь

4.1. Дастлабки моддалар,уларни тозалашва тавсифлаш

Акрилонитрил (2-пропеннитрил,винилцианид) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ўткир хидли,рангсиз суюқлик, $\text{MR}=53.06$; $T_{\text{қайн}}=77^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20}=0.806 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20}=1.3911$.

Сополимерлар синтезида янги ҳайдалган акрилонитрил (АН) дан мономер сифатида фойдаланилади.

Азо-изомой кислотасинингдинитрили (DAK) $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$; $\text{MR}=164.2$; $T_{\text{сюл}}=105-106^{\circ}\text{C}$ (парчаланилади), оқ кристаллар. Сувда жуда ёмон эрийди, спиртда ва эфирда яхши эрийди. Малакавий битирув ишида АН билан гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазинни сополимерлаш реакциясида, олдиндан этаноллиэритмадан икки марта қайта кристалланиб радикал инициаторисифатида ишлатилди.

Толуол (метилбензол) $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; $\text{MR}=92.14$; рангсиз суюқлик, $T_{\text{қайн}}=110.6^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20}=0.8670$; $n_D^{20}=1.4969$; $T_{\text{сюл}}=-95^{\circ}\text{C}$.

Эритувчилар,стабилизатор,ғовак ҳосил қилувчи толуол ва модификацияловчи реагент диэтиламин ишлатишдан олдин умумий қабул қилинганусулларбилан тозаланди.

4.2. АН билан ГТТ сополимерини синтезқилиш усули

АН билан ГТТ нинг сополимерланиш реакцияси суспензион усулда амалга оширилди. Бунда инициатор сифатида ДАК (мономерлар аралашмаси массасига нисбатан 0.5 %), стабилизатор сувда эрийдиган крахмал, сув-тузли система 343 К температурада 5 соат давомида минутага 450-500 марта айланувчи аралаштиргич билан доимо аралаштириб турган ҳолда реакция амалга оширилди.

Мономерлар аралашмаси (АН:ГТТ = 95:5 моль %) ва ғовак ҳосил қилувчи толуол, инициатор ва дисперсион муҳит нисбати 1:4 (сув модули) ни ташкил қилди. Ғовак структурали сополимер олиш учун мономерлар аралашмаси массасига нисбатан 30 % миқдорда инерт эритувчи толуол қўшилди. Ҳимояловчи коллоид сифатида сувда эрувчи крахмалнинг 1% ли суви эритмасидан фойдаланилди.

Керакли миқдордаги мономерлар акрилонитрил, гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин, инициатор, стабилизатор, ғовак ҳосил қилувчи сополимерлаш ҳароратига келтирилган (70⁰С) термостатга жойлаштирилган, механик аралаштиргич, тескари совутгич билан жиҳозланган уч оғизли колба-реакторга киритилиб 5 соат давомида 70⁰С тутиб турилди. Реакция тугагач реактор термостатдан чиқариб олинди ва ҳосил бўлган донатор сополимер сув билан бир неча марта ювилди.

Ювиш декантация усулда амалга оширилди. Бу моддаларнинг турлича эрувчанлигига асосланиб ювиш орқали ажратиш жараёнидир. Крахмал қайноқ сувда эрийди. Қайноқ тиниқ крахмал эритмаси резинанок воситасида ажратиб олинади. Бу жараён бир неча марта қайтарилди. Шундан сўнг намуна ўзгармас массага келгунча вакуумда қуриштирилди. 323 К ҳароратда қуришилди.

Чокланган сополимерларнинг ҳосил бўлган лигнанидин метилформамидда қайнатиш орқали тасдиқланди.

4.3. Сополимерни диэтиламин билан модификациялаш ва олинган ионитларнинг алмашиш сиғимини аниқлаш

Анионит олиш учун АН:ГТТ сополимеридан 0.5 гнамунани, сувли ҳаммомга жойлаштирилган, автоматика ралаштиргич ва қайтар совутгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага солиб, устига 3 % лигидроксилламиннинг нейтралланган эритмаси ва диметилформамид (5 масс.%) қўйилди. Колбадаги бу аралашма 2 соат давомида 363 К ҳароратда қиздирилди. Реакция тугагач сополимер ортиқча модификацияловчи агентдан дистилланган сув билан ювилиб 323 К ҳароратли вакуум шкафта массаси ўзгармай қолгунча қуритилди.

Сўнгра модификациялашнинг юқоридаги биринчи босқичида олинган маҳсулот сувли ҳаммомга туширилган автоматик аралаштиргич ва қайтар совутгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага солиб устига аввалдан pH 5.5-6.5 гача сульфат кислота билан нейтралланган диэтиламиннинг 10 % ли эритмаси қўйилди. Бу аралашма диметилформамид (5 масс. %) иштирокида 368 К ҳароратда 5 соат давомида қиздирилди. Реакция тугагач маҳсулот ортиқча модификацияловчи агентдан дистилланган сув билан ювилади ва 323 К ҳароратли вакуум шкафта ўзгармас массага келгунчи колбага қуритилди.

Модификацияланган сополимернинг алмашиш сиғимини аниқлаш учун аниқ тартиб олинган намуна шлифланган ёпқичли колбага солиниб, унинг устига пипетка ёрдамида HCl нинг 0.1 н.ли эритмасидан 100 мл қўйилди. Колбанинг оғзи билан зич ёпишиб уч суткага қолдирилди ва вақти-вақти билан чайқатиб турилди. Сўнгра сополимердан эритма ажратиб олиниб унинг 20 мллик қисми NaOH нинг эритмаси билан потенциометрик усулда титрланди.

Анионитнинг алмашиш сиғимини экв/г да қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланди:

$$E = \frac{100 \times 5 \times V_1}{10 \times g}$$

Бу ерда 100 –HCl нинг 0.1 н эритмаси ҳажми ;

V_1 -титрлаш учун сарфланган 0.1 н NaOH эритмасининг ҳажми, мл;

g – намунанинг массаси.

Синтез қилинган анионитлардаги фаолгуруҳлар туюлма диссоциланиш константаси (pK) ни аниқлаш учун потенциометрик титрлаш амалга оширилди. Бунинг учун 0.1-0.2 г ли анионит намуналари ҳажми 50 мл ли колбаларга солиниб 0.1 н ли HCl эритмасидан турли миқдорда қуйилди. Эритманинг ион кучини ўзгартирмай сақлаш учун аралашманинг умумий ҳажмини топгач ўзгартирмаган ҳолда NaCl нинг 0.1 н. ли эритмасидан маълум миқдорда қушилди. Ионит: эритма массавий нисбати 100 га тенг бўлди.

Мувозанат қарор топгач эритманинг pH қиймати аниқланди ва pH титрант миқдори координатларида потенциометрик титрлаш эгриси графиги чизилди.

4.4.Электрон микроскопия

Донадор сополимерлар структурасини ўрганиш учун электрон-микроскопик усулдан фойдаланилди. Тажрибалар Ўзбекистон Фанлар академияси Полимерлар кимёси ва физикаси институтида РЭМ-200 электрон микроскопида ва ПЭМ-100 атомли кучланиш микроскопида олиб борилди.

V. ХУЛОСАЛАР

1. Донадор сорбентлар олиш мақсадида акрилонитрил чокловчи агентгексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин билан суспензияли сополимерланди. Акрилонитрил-гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазиннинг 95:5 нисбатдаги сополимерини диэтиламин билан кимёвий модификациялаш орқали донадор анионит олиш мумкинлиги кўрсатилди.

2. Акрилонитрил-гексагидро-1,3,5- триакрилилтриазин системаси учун ғовак ҳосил қилувчи сифатида инерт сюклик толуол миқдори ўрганилди. Толуол миқдорининг 30 % гача ортиши диэтиламин билан модификацияланган сополимернинг СОЕ қиймати ортиши аниқланди ва бу ғоваксимон мунчоқлар (гранулалар) ҳосил бўлишибилан боғлиқлиги кўрсатилди.

3. Электрон-микроскопик усул билан олинган сополимерларморфологиясига ғовак ҳосил қилувчи миқдорининг таъсириўрганилди. Ҳархил миқдордаги ғовак ҳосил қилувчи иштирокида олингансополимерларнингички структураси орасида катта фарқ борлиги аниқланди.Толуол иштирокида олинган акрилонитрил-гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин сополимерининг ичкиструктураси гель сополимер структурасига қарагандаанчазич эканлиги ва тўрсимон ёки донадор характерга эгалиги кўрсатилди.

4. Олинган сорбентларнинг ҳархил агентлар муҳитида кимёвий турғунлиги ўрганилди. 95:5 моль % нисбатдаги акрилонитрил билан гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин сополимерини диэтиламин билан модификациялаб олинган сорбент кимёвийагрессив реагентларга турғун эканлиги аниқланди.

VI.Фойдаланилган адабиётлар

1. Ионеску П.И. Способ получения сшитого сополимера с пористой структурой. Пат. 96740 СРР, МКИ⁴ С 08 F12/36, С 08 F20/26/.
2. Ли Я., Шенг Ф. Синтез и изучение сетчатых хелатных полимеров на основе акрилонитрила. II. Изучение с помощью ИК-спектроскопии сетчатых полимеров на основе акрилонитрила/, Гао-феньцзи сюэбао = Actapolym. sin.,1990.-№5.-с.618-622.
3. Йокота Кадзуаки, Томинага Макото, Таката Йосиюки. Сополимеризация акрилонитрила с (3-стиролсульфонатом натрия и (3-стиролсул фонами дом. «Хоккайдо дайгаку когакубу кэнкю хококу. Ви11. Fac. Eng. Hokkaido Univ.», 1968. -№47. с.131-140.
4. Трубицина С.И., Исмаилов И., Аскарлов М.А. Сополимеризация акрилонитрила с рядом мономеров под действием иницирующей системы азотсодержащий мономер-персульфат калия. Высокомолек.соед., 1977, А19, №3, с.495-499.
5. Кучер Р.В., Анисимова Л.Н., Зайцев Ю.С., Лачинов М.Б., Зубов В.П. Изучение стадии обрыва при сополимеризации стирола с акрилонитрила. Высокомолек.соед., 1978, А20, №11, с.2488-2493.
6. Енальев В.Д., Зайцев Ю.С., Дроб Е.В. Непрерывный способ получения суспензионных сополимеров стирола с акрилонитрилом. Пласт.массы. 1966, -№6, -с.28-30.
7. Енальев В.Д., Зайцев Ю.С., Дроб Е.В., Трокай Л.И. Получение суспензионных сополимеров стирола с акрилонитрилом непрерывном способом. Пласт.массы., 1967, №2, с.6-8.
8. Трегубенков С.И., Брызгачев А.А., Седакова Л.И., Грицкова И.А., Праведников А.Н. Эмульсионная сополимеризация акрилонитрила с изопреном и стирола с изопреном при различных способах формирования полимерно- мономерных частиц. Высокомолек.соед., 1988, А30, №2, с.322-327.

9. Трегубенков С.И., Седакова Л.И., Скворцов В.Г., Грицкова И.А., Праведников А.Н. Сополимеризация диенов с акрилонитрилом в присутствии эмульгаторов различной природы. Высокомолек.соед., 1985, т.27Б, №11, С.873-877.
- 10.Смирнов Б.Р.// Обратимое ингибирование радикальной полимеризации. Высокомолек.соед. 1990, 32 А, -№3, -с.583-590.
- 11.Королев Г.В., Марченко А.П. Радикальная полимеризация в режиме живых цепей//Успехи химии. 2000. Т.69, №5, с.447-476.
- 12.Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управленце ростом полимерной цепи//Успехи химии. 2001. Т.70, №5, с.486-515.
- 13.Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации//Высокомолек.соед. С. 2001. Т.43, №9, с. 1689-1728.
- 14.Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л., Булгакова С.А., Мазанова Л.М., Колякина Е.В.// радикальная гомо- и сополимеризация стирола и акрило- нитрила в присутствии С-фенил-М-трет-бутилнитрона. Высокомолек. соедин. А. 2003. Т.45, №4, с.305-311.
- 15.Семёнычева Л.Л., Лазарев М.А., Гришин Д.Ф. Сополимеризация стирола с акрилонитрилом в присутствии 2-метил-3-нитрозопропана. Высокомолек. соедин. Б. 2004. Т.46, №7, с.1225-1229.
- 16.Павловская М.В., Колякина Е.В., Полянская В.В., Семёнычева Л.Л., Гришин Д.Ф. Полимеризация стирола в присутствии нитроксильных радикалов генерируемых непосредственно в процессе синтеза полимера. Журн.прикл.химии. 2002. Т.75,№11, с.1868-1873.
- 17.Rashidova S.Sh., Kabulov B.D., Ruzimuradov O.N., Bekmirzaeva G., Satibaldieva D.T., Zaliyeva S.V. New Hybrid Silica-Organic Polymer Materials-Sorbents for HPLC// European Polymer Federation Congress:-Eindhoven. 2001.P.915.

18. Ruzimuradov O.N., Kabulov B.D., Rashidova S.Sh., Rajan G.S., Mark J.E. Synthesis of polyacrylonitrile-silica hybrid materials// 3th Intern.Conf. "Sol-Gel Materials'04: Research, Technology, Applications": -Wroclaw, Poland. 2004. P.85.
19. Kabulov B.D., Zaliyeva S.V., Ruzimuradov O.N., Bekmirzaeva G. Satibaldieva D.T., Yunusov M.Yu., Rashidova S.Sh. Kinetic and structural Features of the Modification of Silica Sorbents for HPLC with Polyacrylonitrile// Russ.J.Phys.Chem.-2002.-№9(76).-P.1512-1514.
20. Кабулов Б.Д., Залялиева С.В., Рuzимурадов О.Н., Бекмирзаева Г., Сатыбалдиева Д.Т., Юнусов М.Ю., Рашидова С.Ш. Кинетические и структурные исследования реакции модифицирования полиакрилонитрилом полимерных кремнеземных сорбентов для ВЭЖХ//Ж.физ.хим.-2002,-№9(76).- С.1671-1673.
21. Кабулов Б.Д., Рuzимурадов О.Н., Залялиева С.В., Сатыбалдиева Д.Т., Рашидова С.Ш. Исследование структурных и сорбционных свойств капсулированных полиакрилонитрилом микросферических силикагелей// Докл.АН РУз.-2000.-№3.-С.37-40.
22. Залялиева С.В., Кабулов Б.Д., Рuzимурадов О.Н., Рашидова С.Ш. Получение и хроматографические свойства полиакрилонитрил-кремнеземного сорбента//Докл.АН РУз.-1999.-№11.-С.49-51.
23. Krentsel L.B., Kudryavtsev Y.V., Rebrov A.I., Litmanovich A.D., Plate N.A. Acidic Hydrolysis of Polyacrylonitrile: Effect of Neighboring Groups Macromolecules, 2001. V.34. №16, p.5607-5610.
24. Круль Л.П. Полимерные композиционные материалы на основе водно-солевых растворов сополимеров акриламида с акрилатами аммония и щелочных материалов. В сб.тр. междунар.науч.-техн.конф. «Полимерные композиты-2000». Гомель: Ин-т механики металлополимерных систем им.В.А.Белого НАН Белоруси, 2000, с. 10.

25. Круль Л.П., Якимцова Л.Б., Нарейко Е.И., Бражников М.М., Матусевич Ю.И. Кислотный гидролиз полиакрилонитрила: эффект соседних групп. Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1999, №4, с.95-97.
26. Круль Л.П., Бражников М.М., Гринюк Е.В., Кракодеев Д.В., Рыбак А.С.// Особенности реологических свойств водно-солевых растворов продуктов щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д». Высокомолек.соед., Б. 2003. Т.45, №4, с.678-682.
27. Зильберман Е.И., Воронцова Н.Б.; Новикова И.Б., Померанцева Э.Г., Староверова Р.Я. Превращения полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила с изобутиленом в присутствии серной кислоты. Высокомолек.соед. 1973 г. А15. №7, с. 1648-1654.
28. Soler J., Baldrian J. Die structure von teilweise hydrolysiertem polyacrylonitrile// J. Angew. Macromol. Chem., 1976, N 49, P.49-58.
29. Михайлова М.П., Михайлов П.В., Кудрявцев Г.И. Кинетические закономерности омыления сополимера акрилонитрила с метакрилатом и итаконатом натрия.//Хим. волокна. -1971, -№3, -С.20-22.
30. Зильберман Е.И. Реакции нитрилов с галоидоводородами и нуклеофильными реагентами. Усп.хим. 1962, т.31, -№11, -с. 1309-1347.
31. Matsuzaki K., Uryu T., Okada M. Racemization of isotactic polyacrylonitrile during hydrolysis//Macromol. Chem. -1970, -В.140, -Р.295.
32. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: «Химия», 1972 г., с. 128-131.
33. Серёнсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. М.: ИИЛ. -1963, -С.211.
34. Коршак В.В. Разнозвенность полимеров. М. «Наука» 1977. с. 168.
35. Бобрицкая Л.С., Калонтаров И.Я., Симонова С.А. Сорбция платиновых металлов модифицированными волокнистыми сорбентами. Докл. АН. Тадж.ССР, 1982 т.25, с.465-468.
36. Dragan S., Barboin V., Petrani I., Dima M. Cations polyelectrolites. III. Nitrile group reaction of macromolecular compounds with N,N- - № -

- dialhyaminoalkylamines//J. Polym. Sci., Polym.Chem.Ed.,1981., V.19. P.2869-2880.
- 37.Бараш А.Н., Зверев М.П., Литовченко Г.Д., Костина Т.Ф. Влияние природы второго компонента на процесс гидразидирования сополимеров акрилонитрила.//Высокомолек.соед. -1984. 26 Б, -№9, - С.687-691.
- 38.Довбий Е.В., Бараш А.Н., Костина Т.Ф., Калашник А.Т., Зверев М.П. Образование и стабилизация свободных радикалов при гидразидировании сополимера акрилонитрила. Высокомолек.соед. 1990, 32 Б, -№4, -с.299-302.
- 39.Романова Т.А., Жаркова М.А., Кудрявцев Г.И., Клименков В.С. Модификация полиакрилонитрильного волокна с помощью гидразин-гидрата. Хим.волокна. 1968, -№5, -с.23-24.
- 40.Кулински Д.А., Емец Л.В., Котецкий В.В., Вольф Д.А. Модифицирование полиакрилонитрила и волокон на его основе гидроксиламином. Хим.волокна. 1976, №6, с.21-22.
- 41.Метод получения ионообменной смолы. Пат. США №421724, 1967.
- 42.Жуков Н.А., Жолобова Л.В., Кузнецов Н.П., Захаров С.В., Зверев М.П. Очистка промстоков гальванических производствЮкология и промышленность России.-1998.-Январь.-С. 17-19.
- 43.Мусаев У.Н., Мисиров Х.Х., Рустамов М.К., Каримов М.М. Способ очистки сточных вод от шестивалентного хрома./Предварительный патент РУз, №2565, 1995.
- 44.Гафурова Д.А., Мусаев У.Н., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Химическая модификация нитрона гексаметилендиамином.// Узб.хим.журн. 2000, №1, с54-57.
- 45.Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Синтез ионообменных волокнистых материалов на основе нитрона и их применение.//Вестник ТашГУ, 1999, -№2, -С.27-29.

46. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Способ получения волокнистого анионита. ЛФ Дастлабки патенти №5720, 1999.
47. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Сорбция ионов Cr(VI) анионообменным волокнистым материалом на основе нитрона. // Журн. прикл. химии. 2002, вып. 1., т. 75., с. 71-74.
48. Межиров М.С. Формование волокон из смесей полиакрилонитрила и анионита АВ-17. // Тезисы III Международного симпозиума по химическим волокнам. - Калинин. - Апрель, - 1981. - С. 207-210.
49. Тарчиина Н.И., Артемов А.В., Ксензенко В.И. Сорбция йода ионообменным волокном на основе полиакрилонитрила и анионита АВ-17 в статических условиях. // Журн. физ. химии. - 1986. - Т. 60. - № 5. - С. 1265-1269.
50. Popat K.M., Anand P.S., Dasare B.D. Calcium uptake by weakly acidic porous cation exchangers based on acrylonitrile // J. Polym. Mater., 1990, 7, №3, P. 183-187.
51. Вольф Л.А. Волокна с особыми свойствами. - М.: Химия, 1980. - С. 240.
52. А.с. №726227. /Способ получения полиакрилонитрильного волокнистого материала. / Ратушняк И.Б., Данилова Е.Я., Казакевич Ю.Е., Иванова Г.в., Емец Л.В., Вольф Л.А., Гелебицкий П.А., Жук Д.С., 1980.
53. Симанова С.А., Князьков О.В., Беляев А.Н., Коновалов Л.В., Щукарев А.В., Казакевич Ю.Е. Комплексообразование платины в процессе сорбции гексахлороплатинат (IY)-иона волокнистым сорбентом на основе полиакрилонитрила, модифицированного тиосемикарбазидом. Журн. прикл. химии, 1998. Т. 71. Вып. 2. С. 220-226.
54. Симанова С.А., Боборицкая Ю.Н., Кукушкин Ю.Н., Каллонтаров И.Я., Марупов Р.М., Асроров Я. О механизме сорбции платиновых металлов модифицированными ПВС волокнами. Журн. прикл. химии, 1981. №4. С. 764-771.

- 55.Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Казакевич Ю.А., Перевозников М.А., Пономаренко А.М. Сорбционное извлечение ртути из азотнокислых растворов волокнистыми сорбентами на основе полиакрилонитрила. Журн.прикл.химии. 1997.Т.70.Вып.2.С.231 -236.
- 56.Мусаев У.Н.,К синтез катионообменных см ол на основе акрилонитрила. Мабер. Конф.ученых. 1998 й
- 57.Агзамова Р.Т.,и др . Сополимеризация акрилонитрила с диаллилфталатом. Тез. конф.молодых ученых. Ташкент,1998
- 58.Гафурова Д.А., Мусаев У.Н., Хакимжанов Б. Ш.,Мухамедов М.Г.химическая модификация нитрона гексаметилендиамином.// Ўзб.хим.журн. 2000 .N1. –С. 54-57.
- 59.Гафурова Д.А., Мусаев У.Н., Хакимжанов Б. Ш.,Мухамедов М.Г.Мусаев У.Н. Синтез ионообменных волокнистыхматериалов на основенитрона и их применение.// Вестник Таш ГУ. 1999. N2. –С. 27-29.
- 60.Гафурова Д.А., Мусаев У.Н., Хакимжанов Б. Ш.,Мухамедов М.Г.Мусаев У.Н. Способ полученияволокнуистого анионита./Ўр. Дастлабки патенти N 5720, 1999
- 61.Каттаев Н.Т.,БакаеваЗ. Ш.,Бабаев Т.М. ,Мусаев У.Н. Сусзионная сополимершация акрилонитрила с N,N'-метилен-бис-акриламидом.// Ўзб.хим. журн. 2000. N2.-С.36-39.