

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ВАЗИРЛАР МАҲКАМАСИ ҲУЗУРИДАГИ  
ОЛИЙ АТТЕСТАЦИЯ КОМИССИЯСИ  
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРИШ БЎЙИЧА  
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

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

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ГАФУРОВА ДИЛФУЗА АНВАРОВНА**

**ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ТОЛАСИ АСОСИДА АНИОНИТ,  
ПОЛИКОМПЛЕКСОНЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА ХОССАЛАРИНИНГ ФИЗИК  
КИМЎВИЙ ЖИҲАТЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё  
02.00.06 - Юқоримолекуляр бирикмалар  
(кимё фанлари)**

**ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**ТОШКЕНТ-2014**

**Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата докторской диссертации**  
**Content of the abstract of doctoral dissertation**

Гафурова Дилфуза Анваровна Полиакрилонитрил толаси асосида анионит, поликомплексонлар хосил бўлиши ва хоссаларининг физик кимёвий жихатлари.....	3
Гафурова Дилфуза Анваровна Физико - химические особенности образования, свойств анионитов и поликомплексоннов на основе полиакрилонитрильного волокна.....	24
Gafurova Dilfuza Phisico - chemical characteristic of formation, properties of anion exchange resins and polycomplexes on the basis of acrylic fiber .....	47
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	67

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ВАЗИРЛАР МАҲКАМАСИ ҲУЗУРИДАГИ  
ОЛИЙ АТТЕСТАЦИЯ КОМИССИЯСИ  
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРИШ БЎЙИЧА  
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

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

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ГАФУРОВА ДИЛФУЗА АНВАРОВНА**

**ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ТОЛАСИ АСОСИДА АНИОНИТ,  
ПОЛИКОМПЛЕКСОНЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА ХОССАЛАРИНИНГ ФИЗИК  
КИМЁВИЙ ЖИҲАТЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё  
02.00.06 - Юқоримолекуляр бирикмалар  
(кимё фанлари)**

**ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**ТОШКЕНТ-2014**

**Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида рақам билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон миллий университетида бажарилган.

Докторлик диссертациясининг тўлиқ матни Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги Фан доктори илмий даражасини берувчи 16.07.2013.К.01.02 рақамли илмий кенгаш веб-саҳифасида [www.nuuz.uz](http://www.nuuz.uz) манзилига жойлаштирилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифага [www.nuuz.uz](http://www.nuuz.uz) манзилига ҳамда “ZIYONET” ахборот-таълим порталида [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz) манзилига жойлаштирилган

**Илмий маслаҳатчи:**

**Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

кимё фанлари доктори, профессор  
**Шарипов Хасан Турапович**

кимё фанлари доктори, профессор  
**Сидиков Абдужалил Сидикович**

кимё фанлари доктори, профессор  
**Рафиков Адхам Салимович**

**Етакчи ташкилот:**

**Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси**  
**Умумий ва ноорганик кимё институти**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 16.07.2013.К.01.02 рақамли Илмий кенгашнинг «\_\_»\_\_\_\_\_2014 йил соат\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100174, Тошкент, Талабалар шаҳарчаси, Тел.: (99871) 246-02-24; факс: (99871) 246-53-21;; e-mail: polyphenol-10@yandex.ru)

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида 01 рақами танишиш мумкин. Манзил: 100174, Тошкент, Талабалар шаҳарчаси..

Диссертация автореферати 2014 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ тарқатилди.  
(2014 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Х.И.Акбаров**

Фан докторлик илмий даражасини берувчи  
илмий кенгаш раиси к.ф.д., профессор

**А.Х.Хаитбаев**

Фан докторлик илмий даражасини берувчи  
илмий кенгаш илмий котиби к.ф.н., доцент

**Х.Т.Шарипов**

Фан докторлик илмий даражасини берувчи  
илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси  
к.ф.д., профессор

## ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АННОТАЦИЯСИ

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти.** Замоनावий физикавий кимё ва юқори молекуляр бирикмалар кимёсининг долзарб муаммоларидан бири, ионалмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи хоссаларига эга функционал полимерлар синтезининг фундаментал асосларини ишлаб чиқиш ҳисобланади.

Толасимон материаллар асосидаги анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи бирикмалар катта солиштирма сиртга эга бўлиб, юқори тезликда сорбция ва десорбция жараёнларини ўтказиш имкониятини таъминлайди. Улар, айниқса, ҳаво ва сув муҳитидаги захарли моддаларни ниҳоятда кичик миқдорда бўлганда ҳам ажратиш олишда юқори самарадорликка эга. Ўзбекистондаги Навоийазот ОАЖ да ишлаб чиқариладиган полиакрилонитрил (нитрон) толаси алоҳида қизиқиш уйғотади.

Ўзбекистон Республикаси фанлар академияси, Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтида “нитрон” толаси асосида толасимон ион алмашувчи материаллар олиш бўйича тадқиқотлар ўтказилган бўлсада, улар мантикий ниҳоясигача етказилмаган. Шу билан бир қаторда бу материалларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга етарли эътибор берилмаган.

Ион алмашувчи материаллар олишнинг фундаментал асосларини яратишда ушбу юқори молекуляр бирикмаларнинг синтези ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилишга катта аҳамият берилади. Бу тадқиқотларни амалга оширишнинг асоси шундан иборатки, улар синтез жараёнларини бошқаришда қулайликлар туғдиради, ва демак, керакли таркиб ва комплекс хоссаи полимерлар олиш имконини беради.

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, шу вақтгача анионитлар ва комплексионитлар олишнинг физик-кимёвий асосларини ўрганишга керакли эътибор берилмаган. Шу муносабат билан “нитрон” толаси асосидаги анионитлар ва поликомплексонлар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг физик-кимёвий асосларини ўрганиш ҳам назарий, ҳам амалий нуқтаи назардан долзарб ҳисобланади.

Диссертациянинг бажарилишига бўлган зарурият шунинг билан ифодаланадики, жаҳонда рангли ва қимматбаҳо металлларни ажратиш олиш бўйича замоनावий технологиялар ион алмашувчи материалларсиз амалга ошмайди. Бу технологияларда асосан донатор сорбентлар қўлланилади, айти вақтда толали сорбентлар қўлланилаётган ион алмашувчи полимерларнинг тахминан уч фоизини ташкил қилади. Ион алмаштирувчи материаллар ишлатиладиган технология бўйича сув ўтлари ва нефть ҳамда газ конларидаги табиий тузли эритмалардан 90 фоизгача йод ва бром ажратиш олинади. Йод тутувчи сорбентлар ичимлик сувларини микроорганизмлардан зарарсизлантириш, оқава сувлар ва газ-ҳаво чиқиндиларидан симобни ажратиш олишда фойдаланилади. Уларни технологик эритмаларни ва бошқа биологик фаол моддаларни концентрлашда, металл нанозаррачалари билан каталитик системалар олишда ишлатиш мумкин. Шунини таъкидлаш керакки, бундай полимерлар саноатда кенг қўлланишига қарамасдан Ўзбекистонда донатор ва

толасимон сорбентларни саноат миқёсида ишлаб чиқариш ҳозирги вақтгача йўлга қўйилмаган.

**Тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Диссертация фан ва технологиялар ривожланишининг куйидаги истиқболли йўналишига мос равишда бажарилган: ИТД-9 - «Қишлоқ хўжалик ва саноатнинг турли соҳаларида маҳаллий хомашё асосида кимёвий маҳсулотлар қўллаш ва ресурс асровчи янги технологиялар яратиш»; ИТД-10 «Синтетик ва табиий маҳаллий хомашё асосида янги доривор моддалар яратиш ва уларни ишлаб чиқаришнинг янги юқори самарали технологияларини ишлаб чиқиш»; ИТД-12 - «Органик, ноорганик полимер ва бошқа мавжуд материаллар олишнинг янги технологиялари».

#### **Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотлар шарҳи.**

Анионит, поликомплексонлар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатлари бўйича тадқиқотлар АҚШ, Россия, Хитой, Корея, Япония, Белоруссия ва бошқа давлатлар томонидан олиб борилган ҳамда ютуқларга эришилган.

Ионалмашувчи материалларни қўллагандан туриб атроф-муҳитни муҳофаза қилиш соҳасини, тиббиёт, биотехнология, кимё саноатининг замонавий илм талаб қилувчи технологияларини ривожлантириш мумкин эмаслигини SPRINGER, ELSEVIER ва бошқа нашр марказлари, халқаро журналларда келтирилган мақолаларда таъкидлаб ўтилган. Ушбу технологияларда қўлланилаётган анионит ва поликомплексонлар маълум ионлар сорбциясини таъминловчи тузилишга эга бўлишлари керак.

Илмий-техник адабиётларни таҳлилий ўрганиш шуни кўрсатадики, толасимон ионалмашувчи материалларнинг қиймати шак-шубҳасиз сорбцион ва десорбцион жараёнларнинг катта тезлик билан боришида солиштирма сирти юқорилигидандир.

Ушбу материалларни олиш жараёнларини назорат қилиш орқали бундай сорбентлар селективлигини бошқариш мумкин. Шунинг учун АҚШ (University of Wisconsin - Green Bay, Madison), Германия (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut), Италия (University Ca'Foscari of Venice), Бразилия (Federal University of Sao, Carlos – UFSCar), Хиндистон (Karnatak University Dharwad), Россия (Москва Давлат университети) етакчи марказларида мунчоқсимон ионалмашувчи сорбентлар ва мембраналар, толасимон ион алмашувчи материаллар олиниши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини ўрганишга аҳамият берилмоқда. Олинган сорбентлар экология, гидрометаллургия ва бошқа соҳаларда, масалан, қимматбаҳо металлларни рафинация қилувчи эритмалардан, оғир металлларни оқова сувлардан ажратиб олишда қўлланилади.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Илгаридан полиакрилонитрил толаси модификациясига катта эътибор қаратиб келинади. Жумладан, хориж ва ўзбек олимлари ишларида ионалмашувчи материалларнинг нитрил гуруҳларини модификациялаш билан турли хил ион-алмашувчи материаллар олинган. Бунда асосий эътибор нефт кимёси саноатида

қўлланадиган сувда эрувчи полимерларни полиакрилонитрилни гидролиз қилиш йўли билан олишга бағишланган.

Бироқ айни полимернинг, айниқса, диаминлар билан модификациялаш жараёнининг физик-кимёвий асослари ва улар асосида поликомплексонлар олишнинг амалий усуллари ўрганилмаган. Янги турдаги толасимон анионит ва поликомплексонлар яратилишининг, олиниши ва хоссаларининг физик-кимёвий жихатлари муаммосининг ечилиши махсус комплекс хоссага эга бўлган материаллар яратиш имконини беради.

**Диссертация тадқиқотининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги қуйидаги лойиҳаларда ўз аксини топган:**

давлат илмий-техника дастури (ДИТД) 9.14 “Маҳаллий хомашёлар асосида янги толали ион алмашувчи полимерларни ишлаб чиқиш” (2003-2005 й.й.);

ДИТД А-10.031 “Юмшоқ тўқималардаги йирингли-некротик касалликларни даволашда комбинацион бактерицид материалларни яратиш” (2006-2008 й.й.);

ДИТД-12.61 “Маҳаллий хомашё асосида ион алмашувчи сорбентлар билан нефт ва газ кудуқларидан чиқадиган сувлардан галогенларни ажратиб олиш технологиясини яратиш” (2012-2014 й.й.).

**Тадқиқотнинг мақсади** полиакрилонитрил толасини модификациялаш орқали анионит ва поликомплексонлар синтези ҳамда хоссаларини физик-кимёвий жихатларини ўрганиш.

Мақсадга эришиш учун қуйидаги **тадқиқот вазифалари** қўйилган:

1,1-диметилгидразин ва унинг ноорганик аналоглари билан полиакрилонитрил толасини кимёвий модификациялаш кинетикаси;

полиакрилонитрил толасини органик диамин (гексаметилендиамин, этилендиамин) лар билан ўзаро таъсир кинетикаси;

азот тутган асослар билан “нитрон” толасининг нитрил гуруҳлари ўзаро таъсир жараёнига гидроксилламиннинг каталитик таъсирини илгари таклиф қилинган механизмини исботлаш;

диаминлар билан модификацияланган полиакрилонитрил толаси қолдиқ нитрил гуруҳларини гидролиз қилиш ёки малеин ангидриди билан таъсирланиш кинетикаси орқали полиамфолит табиатига эга бўлган янги поликомплексонлар олиш;

олинган анион алмашувчи материаллар ва поликомплексонларнинг функционал гуруҳлари табиатига боғлиқ бўлган физик-кимёвий хоссалари;

гексаметилен- ва этилендиамин билан “нитрон” толасини модификациялаш орқали олинган поликомплексонларга  $\text{Cu(II)}$  ионлари, толасимон сорбентлар билан  $\text{Cr(VI)}$ , арсеназо (III) ионлари сорбцияси жараёнлари кинетикаси ва термодинамикаси. Оқава сувлардаги юқорида кўрсатилган ионлардан тозалаш имкониятига эга бўлган истиқболли ионитларни аниқлаш;

галоген тутган анионитлар олиш жараёнининг ўзига хослиги ҳамда улар асосида бактерицид материаллар олиш;

юмшоқ тўқималар йирингли-некротик касалликларини даволаш учун боғловчи воситалар сифатида қўлланиладиган ион алмашувчи материаллар асосидаги йод ва хитозан тутган комбинацион бактерицид материалларни олиш.

**Тадқиқот объекти** полиакрилонитрил толаси, анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи материаллар.

**Тадқиқот предмети-** кимёвий ўзгаришлар, сорбция, жараёнлар кинетикаси ва термодинамикаси.

**Тадқиқот усуллари.** Тадқиқотлар жараёнида ИҚ, УБ- спектроскопик, рентгенографик, дифференциал термик таҳлил, потенциометрия каби замонавий назарий ва экспериментал тадқиқот усуллари қўлланилган.

**Диссертация тадқиқотининг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат: илк бор сувли ва органик муҳитларда азот тутган асослар билан полиакрилонитрил толаси ўзаро таъсир кинетикасининг ўзига хос жиҳатлари намоён этилган;

модификацияланган толалар юқори солиштирма сиртга эга бўлганли учун модификация реакциясининг тезлиги қаттиқ фазада жойлашган полимернинг нитрил гуруҳлари концентрациясига боғлиқлиги кузатилган;

илгари аниқланган кам миқдордаги гидроксилламиннинг азот тутган асослар билан “нитрон” толасини модификациялаш жараёнига каталитик таъсир механизми исботланган;

полиакрилонитрил толасини этилендиамин ва дихлорэтан билан кетма-кет ишлов бериш йўли орқали тармоқланган тузилишли анионитлар олиш усули ишлаб чиқилган;

этилендиамин ва гексаметилендиамин билан ПАН толаларининг ўзаро таъсири натижасида таркибида кучсиз ва кучли асос хоссага эга функционал гуруҳлар тутган анион алмашувчи толасимон материаллар ҳосил бўлиши аниқланган;

илк бор гексаметилендиамин билан модификацияланган “нитрон” толасини амин гуруҳлари билан малеин ангидрид таъсирланиши орқали ёки қолдиқ нитрил гуруҳларни гидролиз қилиш орқали янги полиамфолит табиатига эга бўлган поликомплексонлар олинган;

Cr(VI), Cu(II), галоген, арсеназо (III) ионларининг анионит ва поликомплексонлар томонидан мувозанатли адсорбцияланиш константаларининг термодинамик қиймати жараён термодинамик функциялар ўзгариши ютилаётган ионларга нисбатан ушбу ионалмашувчи материалларнинг юқори сорбциялаш қобилиятига эга эканлиги исботланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

олинган анион алмашувчи материаллар ва поликомплексонлар Cr(VI), Au(III), Cu(II), галогенлар, арсеназо (III) ва бўёқларни сорбциялаш қобилиятига эга бўлиб, ушбу хосса бўйича Cr(VI) ионларини ютувчи чет элда қўлланиладиган ионитлардан афзалроқ эканлигига эришилди;

турли хил металл ионларининг тезкор анализи полимерларга иммобилланган арсеназо (III) ва бошқа аналитик реагентларни қўллаш имкониятини таъминлайди;

галоген тутган полимерлар ва хитозан асосида комбинацион бактерицид материаллар олинган.

**Олинган натижаларнинг ишончлилиги** ИҚ-, УБ - спектроскопия, рентгенография, дифференциал термик анализ, потенциометрия каби замонавий усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги билан асосланган. Ион мувозанат, молекуляр адсорбция жараёнларининг кинетика ва термодинамикаси ҳақидаги замонавий назарияларда ишлатиладиган тенгламаларни қўллаш орқали олинган натижаларни таҳлил қилиш билан хулосалар чиқарилган.

**Тадқиқот натижаларининг назарий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқотлар натижаларининг назарий аҳамияти “Нитрон” толаси асосида кучли ва кучсиз асос табиатиغا эга бўлган поликомплексон ва анион алмашувчи материаллар олишнинг илмий асосларини ишлаб чиқиш имконини берди.

Ишнинг амалий аҳамияти шундан иборатки, олинган анион алмашувчи материаллар ва поликомплексонлар оқова сувларда хром (VI) ва мис (II) ионларини ажратиб олишга тавсия қилинган ва ушбу жараёнлар учун лаборатория регламенти ишлаб чиқилган. Таркибида арсеназо (III) тутган полимер реагент оғир металллар анализига тавсия қилинган. Илк бор йод тутган анионитлар асосида комбинацион бактерицид материаллар олинган ва қандли диабет асорати туфайли вужудга келган юмшоқ тўқималар йирингли некротик касалликларини даволашга тавсия этилган.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Ўзбекистон республикаси Интеллектуал мулк агентлигида рўйхатга олинган янги сорбент (Толасимон анионит олиш усули // Патент № IAP 02518. 21.10.2004 й.) ва йод тутган толасимон материал (Йод тутган толасимон материал олиш усули. // Патент № IAP 03130 07.07.2006 й.) яратиш бўйича патентлар олинган.

**Ишнинг апробацияси.** Тадқиқотнинг асосий натижалари 19 та илмий-амалий анжуманлар, шу жумладан 4 та халқаро симпозиум, конгресс ва семинарларда, хусусан: «Under the sponsorship of IUPAC 6<sup>th</sup> International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» халқаро конференциясида, Санкт Петербург 2008 й.; 4- Санкт-Петербург ёш олимлар "Современные проблемы науки о полимерах" анжуманида, Санкт - Петербург, 2008; IV Халқаро сорбция и экстракция интернет - симпозиумида (ISSE-2011) Владивосток, Россия, 2011йил; «Actual problems of polymer chemistry and physics» халқаро конференциясида, Tashkent 2006 йил; “Мониторинг распространения и предотвращения особо опасных болезней животных и птиц” IV халқаро илмий анжуманда, Самарканд, 2011 йил; “Наука о полимерах: Вклад в инновационное развитие экономики” халқаро анжуманида, Тошкент 2011 йил.

**Натижаларнинг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича 40 та илмий иш, жумладан, 8 та илмий мақола халқаро журналларда чоп этилган, тадқиқотлар интеллектуал устиворлиги Ўзбекистон Республикасининг 2 та патенти билан муҳофаза этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация кириш, олтига боб, хотима, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, илова қисми ва 231 саҳифа матн, 136 та расм ва 33 та жадваллардан иборат.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида диссертация тадқиқотининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари ҳамда объект ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқот илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти кўрсатилган, тадқиқот натижаларини жорий қилиш рўйхати, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **биринчи бобида** поликомплексон ва сорбцион материалларни полиакрилонитрил ва унинг сополимерларини кимёвий модификациялаш орқали олинининг физик-кимёвий жиҳатлари бўйича тадқиқот натижалари қиёсий кўриб чиқилган.

Ушбу анализ полиакрилонитрил толаси нитрил гуруҳларини гидролиз қилиниши, сувда эрувчан полимерлар ҳосил бўлишига ҳамда ишқорий гидролиз карбоксил гуруҳ тутган, кислотали гидролиз эса амид гуруҳ тутган сувда эрувчан полимерлар ҳосил бўлишига олиб келган.

Полиакрилонитрил толасини гидразин ва гидроксиламин билан модификациялаш орқали юқори алмашув сифимига эга материаллар олинган.

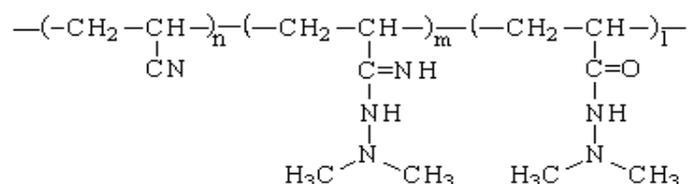
Атроф муҳитни муҳофаза қилишда ва гидрометаллургияда ион алмашувчи толасимон материалларнинг қўлланиши ҳақида хориж ва мамлакатимиз тадқиқотчиларининг натижалари келтирилган.

Диссертациянинг **иккинчи бобида** полиакрилонитрил (ПАН) толасини азоттутган асослар билан кимёвий модификациялашнинг физик-кимёвий жиҳатлари келтирилган.

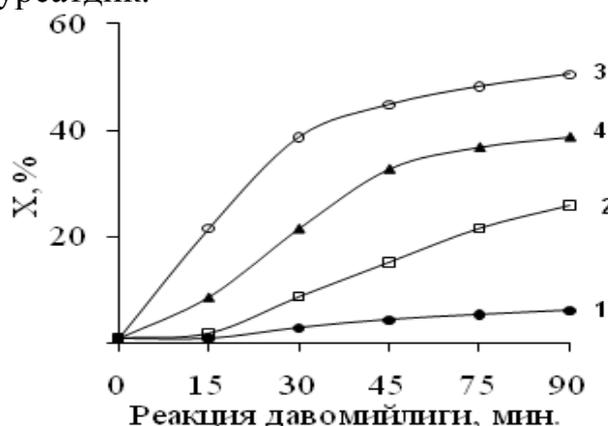
Утилизация қилиниши катта муаммо бўлган ракета ёқилғиси компоненти сифатида кенг қўлланиладиган носимметрик ёки 1,1- диметилгидразин (1,1-ДМГ) ва унинг ноорганик аналоглари билан ПАН ни модификациялаш кинетикаси талқин этилган.

“Нитрон” толасининг 1,1- ДМГ билан таъсирланиши 333-393К да олиб борилган, аммо ушбу шароитда “нитрон” толаси хоссаларида ўзгариш кузатилмаган, яъни ушбу шароитда “нитрон” толаси –CN гуруҳлари билан 1,1-ДМГ орасида реакция бормаган. Шунинг учун модификациялаш реакциясига гидроксиламин (ГА) билан қисман ишланган, яъни активланган “нитрон” ишлатилган. Га билан модификацияланган тола HCl бўйича 1 мг-экв/г ион алмашув сифимига эга бўлган. Кейинги реакция 5 соат 373К да олиб борилган, ушбу шароитда 1,1-ДМГ билан модификацияланган полимер HCl бўйича 3,2 мг-экв/г статик алмашув сифимига (САС) эга бўлган. САСнинг ушбу қиймати CN- гуруҳларни 36% амидин гуруҳларига айланишидан далолат беради.

Диметилгидразидлаш маҳсулотининг потенциометрик эгри чизикларида  $pK_{\alpha}$  5,3 ва 3,3 қийматларига мос бўлган иккита сакраш кузатилади. 1,1-ДМГ билан модификацияланган намуналарнинг ИҚ- спектрларида нитрил гуруҳларининг валент тебранишларига мос келувчи  $2240 \text{ см}^{-1}$  ютилиш чизиғининг интенсивлиги камайиши,  $>\text{NH}$  гуруҳлари валент ва деформацион тебранишларига мос келувчи  $3200\text{-}3500$  ва  $1580 \text{ см}^{-1}$  янги ютилиш чизиклари пайдо бўлган.  $>\text{C}=\text{N}$ - гуруҳни валент тебранишларига қарашли  $1640 \text{ см}^{-1}$  даги ютилиш чизиғи кузатилган. Олинган полимернинг тузилишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Аммиакнинг бошқа ҳосиласи ва гидразин аналоги гидроксилламин (ГА) ҳисобланади. Л.А.Вольф, М. П.Зверев, С. Е.Carraher, L.S.Wang, Д.А. Кулинского ва бошқалар ишларида ПАН ни ГА билан модификациялаш орқали юқори статик алмашув сиғимли анион алмашувчи материаллар олинган. ПАН ни ГА билан модификациялаш бўйича тадқиқотларнинг катта ҳажмга эга бўлишига қарамасдан жараённинг физик-кимёвий жихатлари етарли ўрганилмаган. Юқоридаги муаллифлар ишларида ГА билан модификациялаш тола тузилишининг бузилишига ва полимернинг эришига олиб келган. Шунинг учун биз модификациялаш жараёнини тикувчи агент гидразин иштирокида олиб бордик ва натижада полимер структурасида уч ўлчамли тўрлар ҳосил бўлиши ҳамда кимёвий барқарорликнинг ошганини кўрсатдик.



1-расм. ПАН толасини ГА билан ўзаро таъсирланишида нитрил гуруҳлар ўзгариш даражасининг реакция давомийлигига боғлиқлиги.

1, 2, 3, 4- реакция ҳарорати мос равишда 338, 348, 363, 373К (ванна модули 1:50;  $[\text{ГА}]=5\%$ ,  $[\text{ГД}]=0,7\%$ ).

Реакция давомийлиги ва ҳарорати ортиши билан олинган толаларнинг ўзгариш даражаси ортади. ( $-\text{CN}$  гуруҳлар ўзгариш даражаси дастлабки ва модификацияланган толани ИҚ- спектрларини тадқиқ қилиш ва  $\text{HCl}$  бўйича  $\text{SAS}$  ни аниқлаш орқали аниқланган). (1-расм).

Реакциянинг  $365\text{K}$  ҳароратдан юқорида олиб борилиши ўзгариш даражасининг пасайишига олиб келади. Олинган натижанинг энг қизиқ томони шундан иборатки, 30 дақиқадан камроқ вақтда олинган реакция

маҳсулотлари бўлган ивиқсимон тизимга эга бўлган. Кейинги иситиш эса мустаҳкам толалар ҳосил бўлишига олиб келган. Демак, бошланғич 30 дақиқада фақат гидроксиллаш маҳсулотлари ҳосил бўлган, сўнгра гидразидлаш реакцияси содир бўлиб ва толанинг мустаҳкамлиги ошган. Бу шароитда САС 5-5,5 мг-экв/г қийматга эга бўлган модификацияланган тола олинган. Чокловчи агент иштирокида олинган модификацияланган толалар кислота ва ишқор эритмалари, ПАН эритувчиларига нисбатан барқарор.

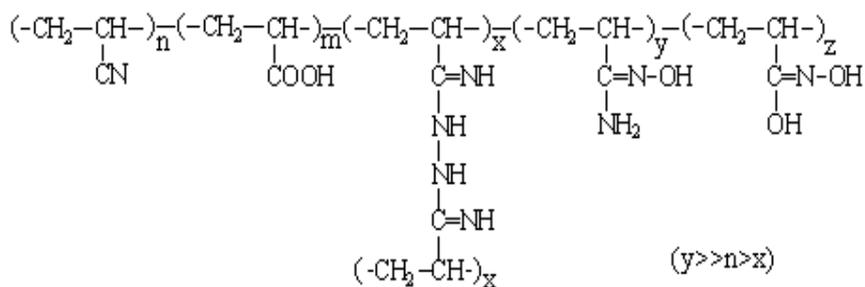
Жараён кинетикасини ўрганиш орқали “Нитрон” толасининг ГА билан таъсирланиш реакция тенгламаси тезлиги олинган ва у қуйидаги кўринишга эга:

$$v = K[GA]^{1,3} \cdot [CN]^{-1}$$

$$K = 12,66 \cdot 10^{-5} \text{ } \dot{\text{e}}/\dot{\text{e}}\dot{\text{e}} \quad E_a = 86,3 \text{ } \dot{\text{e}}\dot{\text{e}}/\dot{\text{e}}\dot{\text{e}} \text{ } \dot{\text{e}} \text{ } \dot{\text{e}}$$

Кўришиб турибдики, жараённинг гетероген табиатига қарамасдан реакция ҳам гидроксиллаш, ҳам полимер нитрил гуруҳлари бўйича биринчи тартибга эга. Кузатилаётган ҳолатни толани гомоген реакциялардаги каби полимер нитрил гуруҳларига етиб боришини осонлаштирувчи юқори солиштирма сиртгаэгаллиги билан изохлаш мумкин.

Олинган анионитнинг (СМА-2) кимёвий тузилишини ИҚ-спектроскопик тадқиқотлар, потенциометрик титрлаш ва адабиётларда келтирилган натижалар асосида қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Олинган полимернинг ПАН эритувчиларида эримаслиги унинг таркибида уч ўлчамли тузулмалар борлигидан далолат беради.

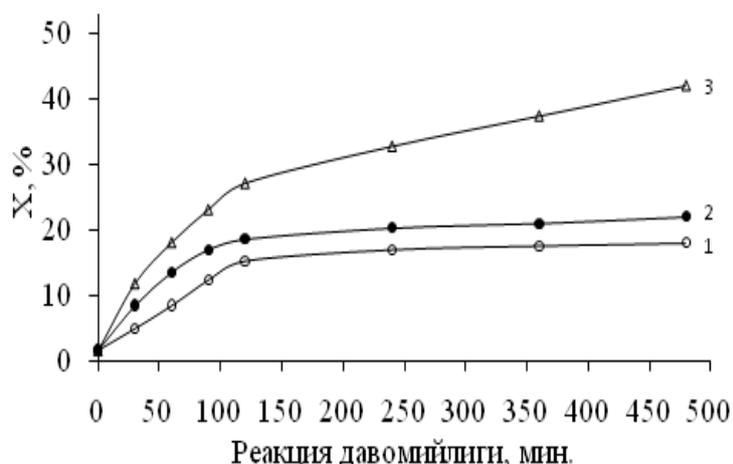
СМА-2 анионитни функционал гуруҳлари асослигини баҳолаш мақсадида потенциометрик титрлаш эгри чизиқларини Гендерсон – Гессельбах тенгламаси координатларида ишлаб чиқилди. Функционал гуруҳлар  $pK_a$  нинг 4,2 ва 6,2 га тенг бўлиши олинган анионитнинг кучсиз асосли хоссага эгаллигидан далолат беради.

Шундай қилиб, тадқиқотлар натижаси “нитрон” толасини азот тутган асослар билан модификациялаш жараёни гомоген реакцияларда кузатиладиган қонуниятларга бўйсунганини кўрсатди.

Чокланган анионалмашувчи материаллар олиш мақсадида ПАН ни гексаметилендиамин (ГМД) билан модификацияланди. Таъсирланиш реакциясини диамин билан ҳар қандай нисбат ва ҳароратларда гомоген эритмалар ҳосил қилувчи сув ва бутанолда олиб борилди.

2- расмдан кўришиб турибдики, реакция давомийлиги 6 соат ГМД сувли эритмасининг концентрацияси 50% ҳарорат 373К да сорбентни НСІ бўйича

САС қиймати 2,0 мг-экв/г дан ошмайди, яъни бу ўзгариш даражасининг 34%ини ташкил этган.



**2-расм. ПАМ толасининг ГМД билан таъсирланишида нитрил гуруҳлари ўзгариш даражасининг реакция давомий-лиги билан ўзгариши.**  
 1, 2, 3, 4- реакция ҳарорати мос равишда 353, 363, 373, 373К (ванна модули 1:50; [ГМД]=50%).

Реакцион аралашмага 3% ГА қўшиб, жараённи фаоллаштириш олинган толаларнинг САС қиймати кескин ортиб кетишига олиб келади ва 3,5 мг-экв/г га тенг бўлиб қолади.

Олинган натижалар асосида ГМД ва ПАМ CN- гуруҳлари бўйича реакция тартиблари ҳисобланди. “Нитрон” толаси билан ГМД таъсирланишининг реакция тезлиги тенгламаси қуйидаги кўринишга эга:

$$v = k[\text{ГМД}]^{1,2} \cdot [\text{CN}]^{0,75}$$

Олинган сорбент тузилишини аниқлаш мақсадида функционал гуруҳлар миқдори анализ қилинди. Ҳар бир функционал гуруҳга тўғри келган САС қиймати 1-жадвалда келтирилган.

**1- жадвал**

**ГМДни сувли эритмасида модификацияланган ПАМ толасининг функционал таркибини аниқлаш натижалари [ГМД]=50%, [ГА]=3%, T=373К**

САС, мг-экв/г						
НСI бўйича	0,1н NaCl бўйича	10% NaCl бўйича	бирламчи аминок гуруҳ	иккиламчи аминок гуруҳ	учламчи аминок гуруҳ	НСIО <sub>4</sub> бўйича
3,7	1,6	1,6	0,4	1,6	3,4	5,4
3,9	1,8	1,8	0,5	1,5	3,9	5,9
4,4	2,0	1,9	0,5	1,7	4,6	6,8

ИҚ-спектроскопия ҳамда потенциометрик титрлаш, функционал гуруҳ анализи натижалари асосида маҳсулот кимёвий тузилишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Кўришиб турибдики, “нитрон” толасини ЭДА билан модификациялаш жараёнида ДХЭ кўшилиши компонентлар орасидаги поликонденсацияланиш реакцияси содир бўлиши олигомер занжирларнинг узайишига олиб келади.

Олинган натижалар юқори алмашув сиғимига эга бўлган сорбентларни полимер ён занжирларини поликонденсацияланиш орқали олиш имкониятларини кўрсатади.

Юқорида такидлаб ўтилгандек, нитрил гуруҳларининг баъзибир азот тутган асослар билан реакцияга киришиш фаоллиги оддий шароитда жуда ҳам суст бўлади. Шунинг учун полимерлар нитрил гуруҳларини модификациялаш жараёнида ГА эритмалари билан ишлаш орқали фаоллаштирилади. Ушбу кузатилган ҳодисанинг механизми илгари таклиф қилинган бўлиб, у толанинг нитрил гуруҳлари ГА билан таъсирлашиб амидооксим гуруҳлар ҳосил қилиши, улар эса амин тутган гуруҳларга осон алмашилиши ва гидроксиламинни реакцион эритмага қайтишидан иборат. Аммо адабиётларда ушбу механизмни тўлиқ тасдиқловчи исботлар келтирилмаган.

ГА нинг каталитик таъсирини 2-жадвалда келтирилган натижалар билан кўрсатиш мумкин. Бир хил шароитда ГА кўшилиши маҳсулотнинг ўзгариш даражасини ГА сиз холатларга қараганда юқори эканлиги 2- жадвалдан кўришиб турибди.

ГА иштирокида ГМД билан модификациялаш сорбентларда НСИ бўйича САС 4 мг-экв/г, ГГ бўйича эса 3,2 мг-экв/г га тенг бўлди.

2- жадвал

Турли хил шароитларда модификацияланган ПАН ни ўзгариш даражасининг азот тутган асослар эритмаларининг концентрациясига боғлиқлиги.

$\tau=2$  соат (ГГ билан) ,  $\tau=6$  соат (ГМД билан)  $T=373K$

Азоттутган асос, %	Гексаметилендиамин				Гидразин	
	ГА ли эритма		ГА сиз эритма		ГА ли эритма	ГА сиз эритма
	сув	бутанол	сув	бутанол		
	Ўзгариш даражаси, %					
15	-	-	20	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-
25	-	17	-	-	10	-
30	-	-	33	-	17	6
40	-	-	-	-	22	14
50	70	60	40	10	26	17
70	-	62	45	-	-	-

Таклиф қилинган ГА нинг каталитик таъсир механизмини исботлаш учун олдиндан фаоллаштирилган ПАН билан 1,1-ДМГ таъсирланиши ўрганилди. “Нитрон” толасини фаоллаштириш ГА нинг сувли эритмалари ёрдамида олинди. Ушбу усул билан модификацияланган толанинг ион алмашув сиғими 1 мг-экв/г ташкил этди. Фаоллашган “нитрон” толаси ва 1,1-ДМГ орасидаги реакция 373К да 5 соат давомида олиб борилди. Ушбу шароитда олинган полимернинг САС қиймати 3,2 мг-экв/г га тенг (фаоллашмаган “нитрон” 1,1-ДМГ билан таъсирлашмайди).



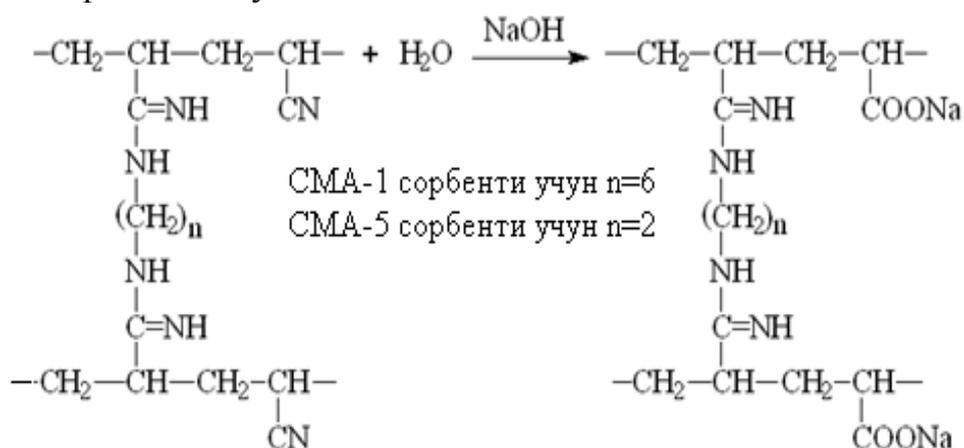
3- расмдан кўришиб турибдики, поликомплексонларнинг NaOH бўйича САС қиймати реакция давомийлиги билан ортади, HCl бўйича эса камаяди. Кузатилаётган ҳодиса таклиф қилинаётган реакция схемасини тасдиқлайди ва СМА-1 толаси ҳамда МА орасидаги таъсирланиш аминогуруҳларни амид гуруҳларига айланишидан ва сорбент таркибида карбоксил гуруҳлар пайдо бўлишидан далолат беради

СМА-1 ва олинган поликомплексонни ИҚ- спектрлари солиштирилганда маҳсулотда янги  $1711\text{cm}^{-1}$  да  $>\text{C}=\text{O}$  карбоксил гуруҳларининг валент тебранишларига мос келувчи ютилиш чизиғи пайдо бўлиши кузатилди. Аминогуруҳларга мос келувчи чизиқлар интенсивлиги камаяди ва улар ички молекуляр водород боғлар ҳосил бўлиши ҳисобига кенгайди.

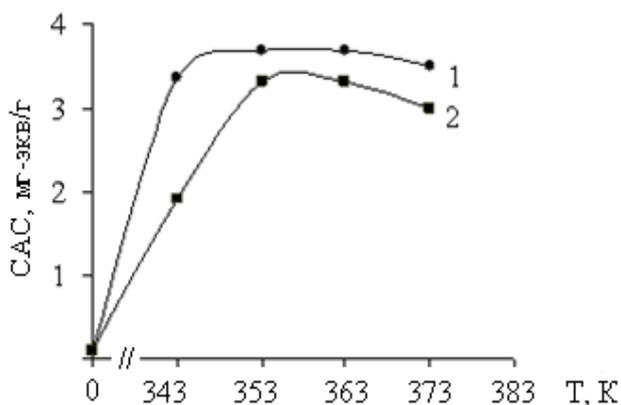
СМА-1-МА поликомплексонининг полиамфолитлик хоссалари Cu(II) ва Cr(VI) ионларини эритмалардан динамик усулда сорбциялаш орқали кўрсатилди. Бунда Cu(II) ионлари бўйича динамик алмашув сиғими (ДАС) 120 мг/г ни Cr(VI) ионлари бўйича эса 80 мг/г ни ташкил этдининг. Cu(II) ионлари бўйича сорбцион қобилияти юқорилиги полимернинг кучли хелат ҳосил бўлиш хусусиятини кўрсатади. Cr(VI) ионлари бўйича сорбцион қобилият мавжудлиги полимер таркибида кучли асосли гуруҳлар сақланиб қолганлигидан далолат беради.

Шундай қилиб, СМА-1 анионитни малеин ангидриди билан модификациялаш орқали катион ва анионларга нисбатан юқори сорбцион қобилиятга эша бўлган янги полимер комплексонлар илк бор олинди.

Поликомплексонлар олишнинг бошқа усули сифатида СМА-1 ва СМА-5 сорбентларини қолдиқ нитрил гуруҳларини ишқорий гидролиз қилиш орқали кўрсатиш мумкин. Гидролиз реакциясининг умумий кўринишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



4- расмдан кўришиб турибдики, олинган толаларнинг NaOH бўйича САС қиймати ҳарорат 363К гача кўтарилганда ортади, сўнг эса камаяди. NaOH бўйича САС нинг ҳарорат ортиши билан камайиши поликомплексоннинг толасимон тузилиши қисман бузилишига олиб келади.



4- расм. СМА-1 (1) ва СМА-5 (2) ларни гидролиз қилиш орқали олинган полимер комплексларнинг NaOH бўйича САС ни реакция ҳароратига боғлиқлиги. Реакция давомийлиги 30 мин,  $C_{NaOH}=0,2н$ . Ванна модули 30.

Олинган натижалар СМА-5 сорбентига қараганда СМА-1 сорбентининг гидролизланиш реакцияси тезлиги юқори эканлигини кўрсатди. Ушбу полимерлардаги нитрил гуруҳлар реакция фаоллигининг фарқи СМА-1 ни чокловчи агент сифатида қўлланилган диаминнинг углеводород радикали узунроқ бўлиши билан тушунтирилади. Модификацияловчи аминларнинг углеводород радикаллари узунлигидаги бундай фарқ сорбент таркибидаги гидролизланаётган гуруҳларга етишиш осонлиги билан тушунтирилади.

СМА-1 ва СМА-5 сорбентлар ишқорий гидролизининг барча ҳолатларида реакция давомийлиги ва ҳарорат ортиши билан NaOH бўйича САС аввал ортади, сўнг камаяди. Кузатилаётган ҳодиса ПАН нинг чуқур ишқорий гидролизланиш жараёнини ўрганган А.Д.Литманович томонидан илгари кузатилган ички молекуляр циклланиш ва автоингибирлаш билан тушунтириш мумкин. Кинетик тадқиқотлар NaOH концентрацияси бўйича гидролизланиш реакцияси тезлиги СМА-1 сорбенти учун биринчи даражада, СМА-5 сорбенти учун эса 0,5 даражада эканлиги кўрсатилди.

Кўришиб турибдики, СМА-5 сорбентининг зич чокланганлиги ва функционал гуруҳларга яқинлашиш қийинлиги ишқор бўйича реакция тартиби СМА-1 сорбентига қараганда пастроқ бўлишига олиб келди.

Олинган полимерларни идентификациялаш учун ИҚ- спектрлари таҳлил қилинди ва функционал гуруҳлар потенциометрик титрлаш орқали аниқланди. Олинган натижалар синтез қилинган сорбентларнинг полиамфолит хоссага эгалигини тасдиқлади.

**Тўртинчи бобда** олинган толасимон сорбентларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

Турли хил реагентларга, шу жумладан кучли оксидловчиларга, сорбентларнинг бардош беришини тавсифлаш учун умумий қабул қилинган тадқиқ усулларидадан фойдаланилди.

Кимёвий реагентларга энг катта чидамликни “нитрон” толасини ГМД билан модификациялаб олинган СМА-1 сорбент намоён қилган. Кимёвий реагентлар таъсирида намуналарнинг САС қийматининг максимал камайиши 20% дан ошмаган.

Олинган полимерларнинг термик барқарорлигини тавсифлаш учун термогравиметрик анализдан фойдаланилди. Дастлабки “нитрон” толасига қараганда дифференциал термогравиметрик анализ (ДТА) эгрларини бориши модификацияланган полимерлар эгрларидан анча фарқ қилди. ГА томонидан

модификацияланган толанинг термик барқарорлиги пасайиши ва 423К да парчаланишининг бошланиши кузатилди. Сорбентнинг массасининг бундай кескин камайиши амидоксим гуруҳлар борлиги ва улар парчаланиш жараёнининг аммиак ажраб чиқиши ҳисобига осонлашиши кўрсатилди.

Маҳсулотни янада юқори ҳароратларда қиздирилиши “нитрон” толасига қараганда чуқурроқ деструктив ўзгаришларга олиб келади. Худди шундай ҳолат 1,1-ДМГ билан модификацияланган толада ҳам кузатилди.

ГМД билан модификациялашда юқоридаги ҳолат термик барқарорлик ортиши томонига ўзгарди ва деструкция 498К да бошланди.

ДХЭ иштирокида ЭДА билан модификацияланган “нитрон” толаси ДТА эгри чизиғи ушбу ионитнинг тармоқланган ва чокланганлиги ҳақида қўшимча исбот бўлв олади.

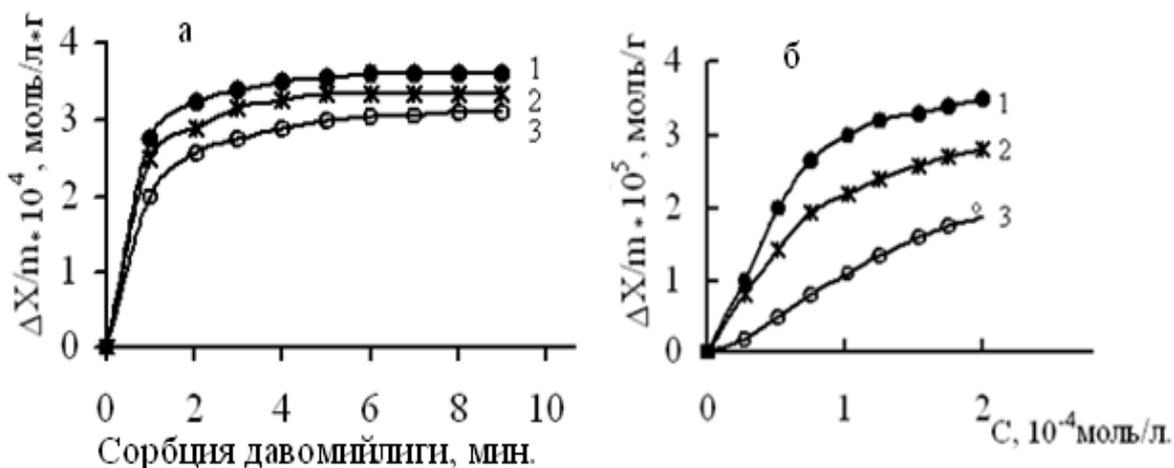
Биринчи масса йўқотиш тезлигининг ортиши 393К да кузатилди ва полимер массасининг 9% йўқотилди. Демак, ДХЭ иштирокида ЭДА билан модификацияланган тола массанинг йўқотилиш тезлигининг бундай ортишини пайвандланган олигомер занжирларнинг деструкцияси билан тушунтириш мумкин.

Ион алмашувчи материалларнинг солиштирма сирти ва ғоваклар ўлчамларини ацетонитрил ҳамда бензол буғларини сорбциялаш орқали аниқланди. Дастлабки полиакрилонитрил толасининг солиштирма сирти 2800 – 3250 м<sup>2</sup>/г ни ташкил этган бўлса, аминлар таъсирида кимёвий модификациялаш солиштирма сиртни 2-3 баробар камайтирди. Дастлабки ва модификацияланган толалар ғоваклари радиуслари бир биридан кўп фарк қилмасда, толалар ғовакларининг ҳажми бир даража камайган. Модификациялаш жараёнида дастлабки толаларнинг сорбцион параметрлари какмайган бўлса ҳам уларнинг қиймати мунчоқсимон сорбентларга қараганда анча юқори.

Модификацияланган толаларнинг тўрсимон тузилишини тавсифлаш учун уларни ДМФ да бўқиш кинетикаси ўрганилди. Натижалар Реней тенгламаси бўйича ҳисобланди.

Олинган барча анионитлар учун полимер тўрлар тугунларининг зичлиги ёки фаол занжирлар молекуляр массаси  $M_c$  қиймати бир бирига яқин бўлиб 650-720 оралиғида ўзгаради. Битта макромолекулага тўғри келадиган тўрсимон тузилишлар чокланиши 100 та тугунга тўғри келади. Бу эса олинган ионалмашувчи толаларнинг дастлабки “нитрон” толаси эритувчисида кам бўқишини тушунтиради.

**Бешинчи бобда** ионалмаштирувчи толаларнинг сорбцион хоссалари ва кўлланиши мумкин бўлган соҳалари келтирилган.



**Расм 5. Ҳар хил шароитларда СМА-1 ионалмаштирувчи толаси билан бихромат ионларининг сорбцияси кинетикаси (а) ва изотермалари (б).**

*1, 2, 3- сорбция ҳарорати мос равишда 293, 303, 313К.*

СМА-1 ва СМА-5 сорбентларининг  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионларини сорбцияси сувли эритмаларидан статик шароитда ўрганилди. Ҳарорат ортиши билан солиштирма адсорбциянинг бироз камайиши кузатилди. (расм 5).

Хром (VI) ионларини СМА-1 ва СМА-5 сорбентларининг сорбциялаш натижалари асосида жараённинг термодинамик параметрлари ҳисобланди. (3-жадвал).

СМА-1 сорбентига қараганда СМА-5 сорбенти учун мувозанат константаси қийматнинг анча юқорилиги 3-жадвалдан кўриниб турибди. Бу СМА-5 сорбенти томонида  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионларнинг боғланиши кучлироқ эканлигидан далолат беради. Бу эса СМА-5 сорбентининг  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ионлари тутган технологик эритмаларда сорбцион қобилияти ушбу ионларни тутмаган сунъий эритмалардаги СМА-1 сорбенти ютиш қобилияти билан амалда бир хиллигини кўрсатади.

### 3-Жадвал

**СМА-1 ва СМА-5 кучли асосли сорбентларнинг  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионларини сорбциялаш термодинамик функцияларининг ўзгариши**

T, K	$\Gamma_\infty$ , моль/г	K	$\Delta G$ , Ж/моль	$\Delta H$ , Ж/моль	$\Delta S$ , Ж/моль·К
<i>СМА-1 сорбенти (сунъий эритма)</i>					
293	0,04	509,7	-15517	-55000	-158,54
303	0,03	250,0	-13908		-158,52
313	0,02	97,7	-11925		-159,57
<i>СМА-5 сорбенти (технологик эритма)</i>					
313	0,04	33457	-25998	-21557	17
323	0,03	29577	-27158		17
33	0,02	20578	-273285		17

Сийрак металлларни экспресс аниқлаш учун полимерлар тизимини яратиш мақсадида арсеназо (III) ни СМА-1, СМА-2 ва СМА-3 сорбентлар сиртига иммобилизацияланди. Тадқиқотлар ушбу реагентни фақат кучли асос гуруҳ тутган СМА-1 сорбенти билан боғланиши мумкин эканлиги кўрсатади.

4- жадвалда СМА-1 сорбент томонидан арсеназо (III) сорбцияси изотермалари ёрдамида ҳисобланган жараённинг термодинамик параметрлари келтирилган.

4- жадвал.

**СМА-1 сорбент томонидан арсеназо (III) сорбцияси жараёнининг мувозанат константаси (K) ва термодинамик функциялари ўзгариши**

T, K	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-4}$ моль/г	K	$\Delta G,$ Ж/моль	$\Delta H,$ Ж/моль	$\Delta S,$ Ж/моль*К
293	5,3	3558,7	-19955	-37500	-59,0
303	8,3	2573,8	-19892		
313	13,3	1503,8	-19039		

Мувозанат константаси қиймати бирдан анча катталиги жадвалдан кўриниб турибди. Бу эса СМА-1 сорбентининг арсеназо (III) ни кучли боғлашидан далолат беради. Шунини ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳарорат ортиши билан  $\Gamma_{\infty}$  қиймати ортади, аммо мувозанат константаси қиймати камаяди.

Ушбу константа қийматининг ҳарорат билан бундай ўзгариши, боғланиш фақат ион алмашиш ҳисобига эмас, балки кучсиз физикавий боғлар ҳисобига ҳам содир бўлади, чунки кучсиз физик боғлар ҳарорат ортиши билан бўшашиди, бу эса мувозанат константаси қийматини камайтиради.

Бундай боғланиш ушбу полимер реагенти ёрдамида ҳар хил метал ионларини аналитик аниқлашда қўллаш имкониятини яратди.

Юқорида кўрсатилган сорбентлар томонидан галогенларни калийли тузлари эритмаларидан қиёсий сорбциялаш ўрганилганда жуда қизиқ натижалар олинди. Эритувчи сифатида калийли тузлар сувли эритмаларининг ишлатилиши ушбу галогенларни молекуляр ҳолатда  $[\text{Hal}_3]^-$  иони кўринишида эритиш имкониятини беради. Ўрганилган сорбентлар ичида САС и юқорироқ бўлган СМА-2 сорбенти кучлироқ сорбциялаш қобилиятига эгаллиги аниқланган.

Ушбу сорбент томонидан бромнинг максимал адсорбцияси қиймати  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/г (0,8мг-экв/г) бир хил шароитда, айна вақт ўзида эса йод учун 5-12 мг-экв/г эканлиги кўрсатилди. Демак, сорбент томонидан йоднинг боғланиши бромга қараганда кучлироқ боради.

Кузатилган бундай фарқнинг сабаби  $[\text{Br}_3]^-$  анионининг  $[\text{I}_3]^-$  анионига қараганда беқарор эканлигидир. Молекуляр хлор бундай анион ҳосил қила олмаганлиги учун ушбу сорбентлар томонидан ютилмаган. Ҳарорат ортиши билан бром ва йод молекулаларининг ютилиши ортади, бу эса ўрганилаётган галогенларнинг ютилиши кимёвий сорбция орқали боришига гувоҳлик беради.

Гидрофил ва комбинацион таъсирга эга бактерицид препаратларни олиш учун анионалмашувчи толасимон материаллар йодли комплексларининг хитозан билан модификацияланиши самарали эканлигини кўрсатди.

Олинган намуналарда йоднинг миқдори 5-20% ни ташкил қилди. Хитозан билан ишлов бериш уларнинг сорбцион хоссаларини кучайтирди. Хитозан

билан ишлов бериш намуналарнинг сорбциялаш хоссаларини сезирарли даражада оширади. (хитозан билан ишланмаган ПАН толаси учун сорбциялаш қобилияти 0,55% бўлса, 55% ли нисбий намликда хитозан билан ишланган намуна сорбцияси 1,5% ни ташкил қилди. )

Хитозан билан ишлов берилган намуналарнинг сув ютиш қобилияти эса 3 марта ошди. Бу эса уларни йирингли некротик касалликларни даволашда қўллашда катта ахамиятга эга эканлигини кўрсатди.

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида галоген тутган бактерицид материаллар олиш учун лаборатория регламенти ва техник шартлари тузилган. ЎзР ФА ПКФИ эса акад. С.Ш.Рашидова раҳбарлигида хитозан ва йод тутган комбинацион боғловчи материал учун лаборатория регламенти ва техник шартлари ишлаб чиқилди.

СМА-1 ва СМА-5 сорбентларини оқава сувларни хром (VI) ионларидан тозалаловчи сифатида тавсия этиш мақсадида технологик чиқинди сувлар ва сунъий хром ионларини эритмалардан динамик сорбциялаш жараёни ўрганилди. рН=4,5 да технологик чиқинди эритмалардаги СМА-5 сорбенти учун динамик алмашув сифими (ДАС) 213 мг/г ва сунъий эритмаларда СМА-1 сорбент учун 390мг/г ни ташкил этди. Тадқиқотлар СМА-1 ва СМА-5 сорбентлар ўз сорбцион қобилияти бўйича маълум бўлган ионитлардан устунлигини кўрсатилди. Масалан Amberlite IRA96 и Dowex 18 анионитлари хром (VI) ионлари бўйича рН=3 да ДАС 100 ва 117 мг/г ни, ютиш самараси 93% ташкил этади. СМА-1 эса хрома (VI) ионларини эритмалардан амалда 100% йўқотади.

Олинган натижалар оқава сувлардан хром (VI) ионларини ажратиб олиш бўйича лаборатория регламенти ва технологик схемани ишлаб чиқиш имкониятини яратди.

Текширувлар  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионлар бўйича ДАС СМА-1-МА поликомплексон бўйича 113 мг/г гидролизланган СМА-1 сорбент бўйича рН=12 375 мг/г ни ташкил этганлигини кўрсатди. Гидролизланган СМА-1 сорбенти учун кислотали муҳитда карбоксил гуруҳи ионланмаган ҳолатда мис ионлари сорбцияси (рН=4,2да ДАС 53 мг/г) кузатилди. Демак, ушбу шароитда мис ионлари сорбцияси СМА-1 сорбентнинг амина гуруҳлари билан комплекс ҳосил бўлиши орқали содир бўлади.

Сорбент юқори кимёвий мустаҳкамликка эга бўлганлиги учун уни кўп марта қўллаш мумкинлиги аниқланди.

Тўқималардаги йирингли некротик яраларни даволашда комбинацион боғловчи материалларни қўллаш мумкинлигини аниқлаш учун уларнинг бактерицид хоссалари ўрганилди.

Тиббий-биологик тадқиқотлар т.ф.д., проф. О.Р.Тешаев раҳбарлигида қандли диабет билан мураккаблашган жарроҳлик ва йирингли жарроҳлик Республика марказида олиб борилди.

Микробиологик тадқиқотлар учун материал сифатида, экспериментал хайвонлар ярасидан олинган йирингли суюқлик ишлатилди.

Морфологик тадқиқотлар анализларини динамик ўрганиш натижасида ишлаб чиқилган комбинацион боғловчи материаллар таъсирида яралар тезроқ битиши кузатилди.

Кўнгиллиларда олиб борилган тадқиқотлар натижасида ПАН асосида олинган боғловчи бактерицид материаллар яллиғланиш ва бактерияларга қарши самарали таъсир кўрсатганиши аниқланди. Улар яраланиш жараёнининг иккинчи босқичида яхши адсорбиловчи таъсир ва юмшоқ тўқималарнинг йирингли некротик яраларини даволашда ижобий натижа кўрсатди.

Олтинчи бобда экспериментал қисм келтирилган бўлиб, унда қўлланилган реактивларнинг тавсифи, полимерларда кимёвий ўзгаришлар олиб бориш услуби ва тадқиқотлар услублари келтирилди.

## ХОТИМА

1. Импорталмаштирувчи махсулот олиш ва ишлаб чиқаришни локаллаштириш мақсадида “Навоиазот” ОАЖда ишлаб чиқарилаётган “нитрон” толасини азот тутган асослар билан модификациялаб анионалмаштирувчи материаллар олинди. Активланиш энергиясининг қиймати реакциянинг нитрил ва азот тутган асослар бўйича тартиби гетероген шароит бўлишига қарамасдан гомоген реакцияларда кузатиладиган қонуниятларга бўйсунуши кўрсатилди. Кузатилаётган эффект модификация қилинаётган толанинг солиштирама сирти катталиги учун полимер нитрил гуруҳларига реагентлар бориши осон кечиши билан тушунтирилади. (*Физик кимё, Юқори молекуляр бирикмалар*).

2. Полиакрилонитрил толасини диамин (гексаметилен- ва этилендиамин) лар билан таъсирланиш кинетикаси тадқиқи натижасида олинган анионитларнинг мустаҳкамлигини, кимёвий барқарорлигини ва сорбцион хоссаларини модификациялаш жараёнини физик-кимёвий параметрларни ўзгартириш орқали бошқариш мумкинлиги кўрсатилди. Шу билан бирга “нитрон”ни бундай модификацияси, айниқса, органик муҳитларда юқори сорбцион қобилиятга эга бўлган кучли асосли анионитлар олиш мумкинлиги аниқланди. Пайванд қилинган полиэтиленполиамин занжиридан иборат юқори сорбцион қобилиятга эга бўлган кучли асосли анионитларни олиш “нитрон” толасини этилендиамин билан дихлорэтан иштирокида модификациялаш орқали олиш кўрсатилди. (*Юқори молекуляр бирикмалар, физик кимё*).

3. ИҚ- спекторскопик ва аналитик усуллар орқали азот тутган асослар билан полиакрилонитрил толасини кимёвий модификациялаш жараёнига гидроксилламиннинг каталитик таъсир этишининг илгари таклиф қилинган механизми исботланди. Алмашиниш реакциясидан сўнг эркин гидроксилламин ва полимер занжирида оралиқ амидоксим гуруҳлар ҳосил бўлишини кўрсатди. (*Физик кимё*).

4. Поликомплексонлар олиш имконияти ва шароитлари гексаметилендиамин билан модификацияланган полиакрилонитрил толасини малеин ангидриди билан таъсирланиши орқали, ҳамда гексаметилен- ва этилендиамин билан модификацияланган “нитрон” толасини қолдиқ нитрил

гурухлари гидролизи орқали ишлаб чиқилди. (*Юқори молекуляр бирикмалар, Физик кимё*).

5. Полиакрилонитрил толасининг диаминлар билан таъсирланиши натижасида кучли асосли ионитлар ҳосил бўлиши ва улар циклик амидинли гурухлар тутиши кўрсатилган. Маълум бўлган мунчоқсимон ионитларга қараганда олинган толасимон сорбентларнинг солиштирма сирти икки даража юқорилиги ва улардаги тўрсимон тузилишларнинг чокланиши битта макромолекула таркибида 100 та тугун борлигини кўрсатилди. (*Физик кимё*).

6. Турли хил органик ва ноорганик ионларнинг сорбцияланиш жараёни кинетикаси ва термодинамикасини ўрганиш орқали Cr(VI), арсеназо (III) ионлари фақат кучли асосли анионитлар билан ютилиши, мис (II) ионларининг поликомплексонлар билан ютилиши эса нафақат ионалмашуви хисобига эмас, балки хелатланиш хисобига ҳам боришини кўрсатилди. (*Физик кимё*).

7. Полимерларнинг бромидли комплексларини олиш шароитлари ва галогенларни синтез қилинган анионалмашувчи материаллар билан сорбцияланиш кинетикаси ва термодинамикаси ўрганилди. Молекуляр бром молекуляр йодга нисбатан камроқ ютилиши, молекуляр хлор эса умуман ютилмаслиги кўрсатилди.  $[Br_3]^-$  иони  $[I_3]^-$  ионига қараганда беқарорлиги ва молекуляр хлорни бундай ионни умуман ҳосил қила олмаслиги ушбу кузатилаётган ҳодисанинг сабаби қилиб кўрсалди. (*Физик кимё*).

8. Хитозан ва йод тутган анионалмашувчи полиакрилонитрил толаси асосида комбинацион материаллар ишлаб чиқилди. Йод тутган материаллар таркибига хитозанни киритиш уларни сув ютиш қобилияти ортишига олиб келиши аниқланди. Олинган комбинацион бактерицид боғловчи материаллар яллиғланишга ва бактерияларга қарши таъсирга эга бўлиб, юмшоқ тўқималар йирингли-некротик касалликларини даволашда самара кўрсатди. (*Юқори молекуляр бирикмалар, Физик кимё*).

**ВЫСШАЯ АТТЕСТАЦИОННАЯ КОМИССИЯ  
ПРИ КАБИНЕТЕ МИНИСТРОВ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ 16.07.2013.К.01.02 при НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ  
УЗБЕКИСТАНА им. МИРЗО УЛУГБЕКА  
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

---

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

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

**ГАФУРОВА ДИЛФУЗА АНВАРОВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ  
АНИОНИТОВ, ПОЛИКОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА**

**02.00.04 - Физическая химия**

**02.00.06 - Высокомолекулярные соединения**

**(химические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

**Ташкент-2014**

**Тема докторской диссертации зарегистрирована номером в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за №**

Докторская диссертация выполнена в Национального университета Узбекистана.

Полный текст докторской диссертации размещен на веб-странице Научного совета по присуждению учёной степени доктора наук 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана по адресу [www. niuz.uz](http://www.niuz.uz).

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу [www. niuz.uz](http://www. niuz.uz) и информационно-образовательном портале ZIYONET по адресу [www. ziyonet.uz](http://www. ziyonet.uz)

**Научный консультант:** **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Шарипов Хасан Турапович**  
доктор химических наук, профессор

**Сидиков Абдужалил Сидикович**  
доктор химических наук, профессор

**Рафиков Адхам Салимович**  
доктор химических наук, профессор

**Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии АН РУз

Защита диссертации состоится " 27 " \_\_\_\_\_ июня 2014 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Ученого совета 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека. (Адрес: 100174, Ташкент, ВУЗгородок, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871) 246-02-24; факс: (99871) 246-53-21; e-mail: [polyphenol-10@yandex.ru](mailto:polyphenol-10@yandex.ru) )

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана. Адрес: 100174, Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-02-24

Автореферат диссертации разослан «   » \_\_\_\_\_ 2014 года.  
(протокол рассылки № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2014 г.).

**Х.И.Акбаров**  
Председатель научного совета по присуждению  
учёной степени доктора наук д.х.н., профессор  
**А.Х.Хайтбаев**  
Ученый секретарь научного совета по присуждению  
учёной степени доктора наук к.х.н., доцент  
**Х.Т.Шарипов**  
Председатель научного семинара при Научном совете  
по присуждению учёной степени доктора наук  
д.х.н., профессор

## АННОТАЦИЯ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** Одной из актуальных проблем современной физической химии и химии высокомолекулярных соединений являются исследования по разработке фундаментальных основ синтеза функциональных полимеров с ионообменными и комплексообразующими свойствами.

Анионообменные и комплексообразующие соединения на основе волокнистых материалов обладают большой удельной поверхностью, которая, обеспечивает возможность проведения высокоскоростных сорбционных и десорбционных процессов. Особенно они эффективны при удалении токсичных веществ даже при очень малых содержаниях последних из воздушной и водной среды. Особенный интерес вызывает полиакрилонитрильное волокно «нитрон», которое производится на ОАО «НАВОИАЗОТ» (Узбекистан).

В Академии наук Республики Узбекистан, Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности проводились исследования по созданию волокнистых ионообменных материалов на основе полиакрилонитрильного волокна «нитрон», однако они не были доведены до логического окончания. К тому же при проведении этих исследований не уделялось должного внимания изучению физико-химических аспектов получения этих материалов.

При разработке фундаментальных основ получения ионообменных материалов большое внимание уделяется исследованию физико-химических аспектов синтеза и свойств данных высокомолекулярных соединений. Проведения этих исследований обусловлено тем, что они позволяют регулировать процессы синтеза, а следовательно, получать полимеры с необходимым составом и комплексом особых свойств.

Как уже было отмечено выше, до настоящего времени не уделялось большого внимания изучению физико-химических основ получения анионитов и поликомплексонов, ввиду прикладного характера проводимых до настоящего времени в данной области исследований. В связи с этим, исследования физико-химических основ образования, свойств анионитов и поликомплексонов на основе полиакрилонитрильного волокна «нитрон» являются актуальными как с теоретической, так и практической точек зрения.

Востребованность выполнения диссертации характеризуется тем, что современные технологии во всем мире по извлечению цветных и драгоценных металлов не могут быть реализованы без использования ионообменных материалов. В Узбекистане отрасль цветной металлургии нельзя представить без использования сорбентов, с их помощью извлекаются 100% золота, меди, цинка, рения и молибдена. Эти технологии используют в основном гранулированные сорбенты, в то время как волокнистые сорбенты составляют всего 2-3% от используемых ионообменных материалов. С использованием технологии применяющих ионообменные материалы из морских водорослей и природных рассолов месторождений нефти и газа извлекают до 90% йода и

брома. Йодсодержащие сорбенты используются для обеззараживания питьевой воды от микроорганизмов и извлечения ртути из сточных вод и газовой воздушной выбросов. Их можно использовать при концентрировании технологических растворов и биологически активных веществ, при получении каталитических систем с наночастицами металлов. Следует также отметить, что в Узбекистане до настоящего времени не налажено промышленное производство как гранулированных, так и волокнистых сорбентов, хотя такие полимеры находят широкое применение в промышленности.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан.** Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии: НТП-9 - «Разработка ресурсосберегающих технологии производства и использования химической продукции на базе местного сырья для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства»; НТП-10 «Создание новых лекарственных средств на основе местного природного и синтетического сырья и разработка высокоэффективных технологий их производства»; НТП-12 - «Новые технологии получения органических, неорганических, полимерных и других естественных материалов».

#### **Международный обзор научных исследований по теме диссертации.**

Исследования по физико-химическим особенностям образования и свойств анионитов, поликомплексонов ведутся учеными стран США, России, Китая, Кореи, Японии, Республика Беларусь и др. и при этом достигнуты определенные успехи.

В публикациях международных журналов ведущих издательских центров, таких как SPRINGER, ELSEVIER и др. отмечается, что развитие современных наукоемких технологий в химической промышленности, биотехнологии, медицине, охраны окружающей среды невозможно без использования ионообменных материалов. Используемые в этих технологиях аниониты и поликомплексоны должны обладать структурой позволяющей сорбировать только определенные ионы. Аналитическое изучение научно-технической литературы показало, что несомненным достоинством ионообменных волокнистых материалов является их высокая удельная поверхность позволяющая проводить сорбционные и десорбционные процессы с высокой скоростью. Селективность таких сорбентов можно регулировать контролируя процессы получения этих материалов. Поэтому в ведущих научных центрах США (University of Wisconsin - Green Bay, Madison), Германии (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut), Италии (University Ca'Foscari of Venice), Бразилии (Federal University of Sao, Carlos – UFSCar), Индии (Karnatak University Dharwad), России (Московский государственный университет и др.) уделяется особое внимание изучению физико-химических аспектов получения и свойств ионообменных волокнистых материалов, получению гранулированных ионообменных материалов и ионообменных мембран. Полученные сорбенты используются в экологии, гидрометаллургии и др. например, извлечения

тяжелых металлов из сточных вод, драгоценных металлов из рафинирующих растворов.

**Степень изученности проблемы.** До настоящего времени модификации полиакрилонитрильного волокна уделялось большое внимание. В частности, работах зарубежных и узбекских ученых были получены различные ионообменные материалы модификацией его нитрильных групп. Основные исследования при этом были посвящены гидролизу полиакрилонитрила, получению водорастворимых полимеров используемых, в основном, в нефтехимической промышленности.

Физико-химические особенности процесса модификации данного полимера особенно диаминами и получения на их основе поликомплексонов практически не изучены. Результаты исследований по решению проблемы создания новых видов волокнистых анионитов и поликомплексонов, физико-химических особенностей их получения и свойств, позволят создать материалы с заданным комплексом особых свойств.

**Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ отражена в следующих проектах:**

государственный научно-технический проект (ГНТП)-9.14. «Разработка новых волокнистых ионообменных полимеров с использованием местного сырья» (2003-2005 гг.);

ГНТП А-10.031 «Разработка комбинированных бактерицидных перевязочных материалов для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей» (2006-2008 гг.);

ГНТП 12-61 «Разработка технологии извлечения галогенов из попутных вод нефтегазовых скважин ионообменными сорбентами на основе местного сырья» (2012-2014 гг.).

**Целью исследования является** выявления физико-химических особенностей образования и свойств анионитов, поликомплексонов на основе полиакрилонитрильного волокна «нитрон».

Для достижения цели сформулированы следующие **задачи исследования:**

кинетику химической модификации полиакрилонитрильного волокна «нитрон» 1,1-диметилгидразином и его неорганическими аналогами;

кинетику взаимодействия полиакрилонитрильного волокна с органическими диаминами (гексаметилендиамин, этилендиамин);

доказательство ранее предложенного механизма каталитического действия гидроксилamina на процесс взаимодействия нитрильных групп волокна «нитрон» с азотсодержащими основаниями;

получение новых поликомплексонов амфолитного характера, кинетика получения этих поликомплексонов взаимодействием малеинового ангидрида с аминогруппами модифицированного диаминами полиакрилонитрильного волокна «нитрон»; гидролизом остаточных нитрильных групп модифицированного диаминами полиакрилонитрильного волокна «нитрон»;

физико-химические свойства полученных анионообменных материалов и поликомплексонов в зависимости от природы их функциональных групп;

кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов Cr(VI), арсеназо (III) волокнистыми сорбентами и Cu(II) поликомплексонами, полученными модификацией волокна «нитрон» гексаметилендиамином, этилендиамином и выявление наиболее перспективных ионитов, для очистки сточных вод от данных ионов до предельно допустимых концентраций;

особенности процесса получения галогенсодержащих анионитов и бактерицидных материалов на их основе;

получение йод и хитозан содержащих комбинированных бактерицидных материалов на основе ионообменных материалов, используемых в качестве перевязочных средств для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей.

**Объектом исследования** являются полиакрилонитрильное волокно «нитрон», анионообменные и комплексообразующие материалы.

**Предмет исследования**- химические превращения, сорбция, кинетика и термодинамика процессов.

**Методы исследований.** В процессе исследования применены современные теоретические и экспериментальные методы, как ИК, УФ - спектроскопия, рентгенография, дифференциальный термический анализ, потенциометрия и т.д.

**Научная новизна** диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые изучена кинетика взаимодействия полиакрилонитрильного волокна «нитрон» с азотсодержащими основаниями в водной и органической средах;

показано, что из-за высокой удельной поверхности модифицируемого волокна, скорость реакции зависит от концентрации нитрильных групп полимера находящихся на твёрдой поверхности;

доказан ранее выявленный механизм каталитического действия малых количеств гидроксилamina на процесс модификации волокна «нитрон» азотсодержащими основаниями;

впервые разработан способ получения анионитов разветвленной структуры путём последовательной обработки полиакрилонитрильного волокна «нитрон» этилендиамином и дихлорэтаном;

установлено, что при взаимодействии ПАН - волокон с гексаметилен- и этилендиаминами образуются анионообменные волокнистые материалы, имеющие в своём составе как слабоосновные, так и сильноосновные функциональные группы;

впервые получены новые поликомплексоны амфолитного характера, взаимодействием малеинового ангидрида с аминогруппами модифицированного диаминами полиакрилонитрильного волокна «нитрон» или гидролизом остаточных нитрильных групп модифицированного диаминами полиакрилонитрильного волокна «нитрон»;

найденные термодинамические значения констант равновесия адсорбции ионов Cr(VI), Cu(II), галогенов, арсеназо (III) полученными анионитами и поликомплексонами и изменение термодинамических функции процесса

свидетельствуют о высокой сорбционной способности этих ионообменных материалов по отношению к сорбируемым ионам;

**Практические результаты** исследования заключаются в следующем:

полученные анионообменные материалы и поликомплексоны сорбируют ионы Cr(VI), Au(III), Cu(II), галогенов, арсеназо (III) и красители, по своим сорбционным свойствам превосходят зарубежные аналоги, используемые для извлечения ионов Cr(VI);

иммобилизованные на ионитах арсеназо (III) и другие аналитические реагенты могут быть рекомендованы для экспресс анализа ионов различных металлов;

полученные комбинированные бактерицидные материалы на основе галогенсодержащих полимеров и хитозана рекомендованы в качестве перевязочных материалов при лечении гнойно - некротических заболеваний мягких тканей.

**Достоверность полученных результатов** обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с применением современных методов исследования таких как ИК, УФ - спектроскопия, рентгенография, дифференциальный термический анализ, потенциометрия и 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 разработке научных основ получения анионообменных волокнистых материалов и поликомплексонов сильно- и слабоосновного характера на основе волокна «нитрон».

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные анионообменные материалы и поликомплексоны рекомендованы для извлечения ионов хрома (VI) и меди (II) из сточных вод и для данных процессов разработан лабораторный регламент. Полимерный реагент, содержащий в своем составе арсеназо (III) рекомендован для анализа ионов тяжелых металлов. Впервые на основе йодсодержащих анионитов получены комбинированные бактерицидные материалы, рекомендованные для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей осложненных сахарным диабетом.

**Внедрение результатов исследования.** Осуществлено внедрение в качестве интеллектуального имуществу патента по получению нового сорбента (Способ получение волокнистого анионита // Патент № IAP 02518. Оpubл. 21.10.2004), по получению йод содержащего волокнистого материала (Способ получения йодсодержащего волокнистого материала. // Патент № IAP 03130 (Узбекистан). Оpubл. 07.07.2006) которые зарегистрированы в Агентстве интеллектуальной собственности Республики Узбекистан.

**Апробация работы.** Основные результаты по материалам диссертации представлялись на: международной конференции «Under the sponsorship of

IUPAC 6<sup>th</sup> International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» Санкт Петербург 2008 г.; 4-той Санкт-Петербургской конф. молод. ученых "Современные проблемы науки о полимерах" Санкт - Петербург, 2008; "Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья" Ташкент, 2011; IV Международный интернет - симпозиум по сорбции и экстракции (ISSE-2011). Владивосток, Россия 2011 г.; «Actual problems of polymer chemistry and physics», Tashkent 2006 г.; IV Межд. научная конф. "Мониторинг распространения и предотвращения особо опасных болезней животных и птиц" г. Самарканд, 2011 г.; межд. конф. "Наука о полимерах: Вклад в инновационное развитие экономики". г. Ташкент 2011 г.

**Опубликованность результатов.** По материалам диссертационной работы опубликовано 40 научных работ, в том числе 8 статей опубликованы в международных журналах, интеллектуальный приоритет исследований защищен 2 патентами Республики Узбекистан.

**Структура и объём работы.** Диссертация изложена на 231 страницы, содержит 136 рисунков, 33 таблиц и состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объект и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведен список внедрений в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

**В первой главе** диссертации приведены и критически рассмотрены литературные исследования по физико-химическим особенностям получения анионитов и поликомплексонов химическим превращением полиакрилонитрила и его сополимеров.

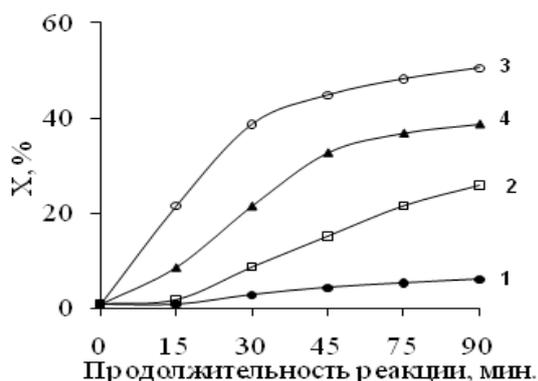
Этот анализ показал, что гидролиз нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна приводит к образованию водорастворимых полимеров, при этом щелочным гидролизом получают водорастворимые полимеры, в основном с карбоксильными группами, а кислотный гидролиз приводит к образованию водорастворимых полимеров с амидными группами.

Модификацией полиакрилонитрильного волокна гидразином, гидроксиламином получены ионообменные материалы с высокой обменной емкостью.

Приведены результаты зарубежных и отечественных исследователей по применению ионообменных волокнистых материалов в гидрометаллургии, охране окружающей среды.



сшивающего агента - гидразина, при этом в структуре полимера образовывалась трёхмерная сетка и возрастала его хемостойкость.



**Рис. 1. Изменение степени превращения нитрильных групп ПАН- волокон при их взаимодействии с ГА от продолжительности реакции.**

1, 2, 3, 4- температуры реакции 338, 348, 363, 373К соответственно (модуль ванны 1:50; [ГА]=5%, [ГД]=0,7%).

С повышением температуры процесса и продолжительности реакции значение степени превращения полученных волокон увеличивается (степень превращения -CN групп находили по исследованию ИК- спектров исходного и модифицированного волокна и статической обменной емкости (СОЕ) по НСІ) (рис.1).

В случае проведения реакции при температуре выше, чем 363К наблюдается снижение степени превращения. Самое интересное заключается в том, что продукты реакции полученные в течении менее 30 мин представляют собой набухающие гелеобразные структуры. Дальнейшее нагревание приводит к образованию прочных волокон. По-видимому, в начальные 30 мин. образуются только продукты гидроксиламидирования, затем протекает дополнительная реакция гидразидирования и прочность волокон возрастает. При этом удаётся получить модифицированные волокна с СОЕ до 5-5,5 мг-экв/г. Полученные в присутствии сшивающего агента, модифицированные волокна устойчивы к действию растворов кислот и щелочей и растворителей ПАН.

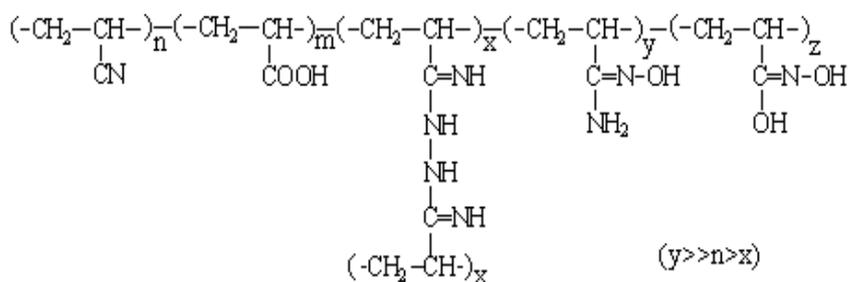
На основе изучения кинетики процесса получено уравнение скорости реакции взаимодействия волокна «нитрон» с ГА, которое имеет следующий вид:

$$V = K[ГА]^{1,3} \cdot [CN]^{-1}$$

$$\text{где, } K = 12,66 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{м}^3 / \text{моль} \cdot \text{с} \quad E_a = 86,3 \text{ кДж/моль}$$

Видно, что, несмотря на гетерогенный характер процесса, реакция имеет первый порядок как по гидроксиламину, так и по нитрильным группам полимера. Причиной наблюдаемого эффекта, скорее всего, является высокая удельная поверхность волокон, облегчающая доступ к нитрильным группам полимера как в случае гомогенных реакций.

На основании ИК- спектроскопических исследований, потенциметрического титрования и литературных данных, химическое строение полученного анионита (СМА-2) можно представить следующей схемой:



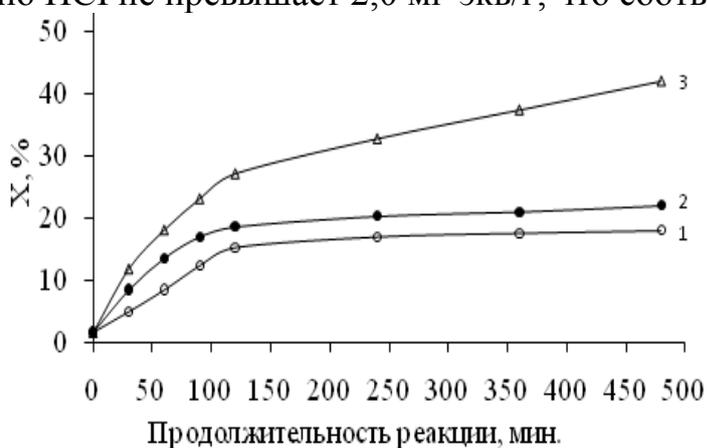
Полученный полимер не растворяется в растворителях ПАН, что доказывает о наличии трехмерной структуры в полимере.

Для оценки основности функциональных групп анионита СМА-2 была проведена обработка кривых потенциметрического титрования в координатах уравнения Гендерсона - Гассельбаха. Значения  $pK_\alpha$  функциональных групп составляет 4,2 и 6,2, что свидетельствует о слабой основности полученного анионита.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что процесс модификации волокна «нитрон» азотсодержащими основаниями подчиняется обычным закономерностям, наблюдаемым при гомогенных реакциях.

С целью получения анионообменных сшитых материалов проводилась модификация ПАН гексаметилендиамином (ГМД). Реакцию взаимодействия проводили в воде и бутаноле, которые образуют гомогенные растворы с диамином при любых соотношениях и температурах.

Как видно, из рис. 2 при продолжительности реакции в водных растворах до 6 часов при концентрации ГМД 50% и температуры до 373К СОЕ сорбента по НСІ не превышает 2,0 мг-экв/г, что соответствует 34% превращения.



**Рис. 2. Зависимость степени превращения нитрильных групп ПАН - волокна при их взаимодействии с ГМД от продолжительности реакции.**

1, 2, 3- температуры реакции 353, 363, 373К, соответственно.  $C_{ГМДА}=50\%$ , модуль ванны 50.

Активация процесса добавлением ГА до 3% к реакционной смеси приводит к резкому возрастанию СОЕ полученных волокон. При этом СОЕ модифицированных образцов достигает до 3,5 мг-экв/г.

На основании полученных данных были рассчитаны порядки реакции по ГМД и CN- группам ПАН. Уравнение скорости реакции взаимодействия волокна «нитрон» с ГМД имеет следующий вид:

$$v = k[\text{ГМД}]^{1,2} \cdot [\text{CN}]^{0,75}$$

Для выяснения строения полученного сорбента был проведен его анализ на содержание функциональных групп. Значение СОЕ соответствующее каждой функциональной группе приведено в таблице 1.





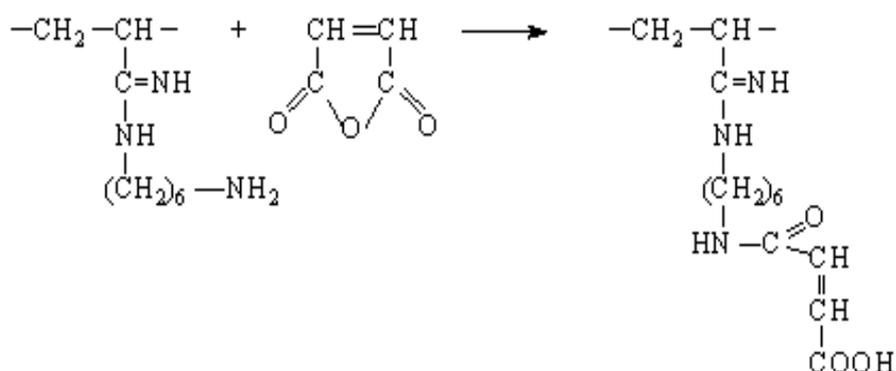
Как видно из таблицы добавления ГА приводит к тому, что при одинаковых условиях максимальная степень превращения продукта выше, чем в отсутствие ГА. При этом в процессе модификации ГМД в присутствии ГА образуются сорбенты с СОЕ по НСІ порядка 4,0 мг-экв/г, а с ГГ 3,2 мг-экв/г.

Для убедительного доказательства предложенного механизма каталитического действия ГА было изучено взаимодействие 1,1-ДМГ с предварительно активированным ПАН. Активацию волокна «нитрон» проводили водным раствором ГА. При этом волокно, модифицированное ГА, имело ионообменную емкость 1 мг-экв/г. Реакцию активированного волокна «нитрон» с 1,1-ДМГ проводили в течение 5 часов при температуре 373К. В данных условиях СОЕ полученного полимера достигало 3,2 мг-экв/г (неактивированный «нитрон» практически не реагирует с 1,1-ДМГ).

Качественные реакции на присутствие ГА в полученных полимерах и реакционных растворах показали, что в полимерах после модификации 1,1-ДМГ отсутствуют производные гидроксиламина, а реакционный раствор после окончания реакции дает пробу на ГА. ИК- спектроскопические исследования полимера активированного ГА и дальнейшем модифицированного 1,1-ДМГ показывают, что в полученном образце отсутствуют полосы поглощения соответствующие амидоксимным (гидроксамовым) группам активированного ГА- полимера.

Таким образом, исследования химических превращения нитронового волокна с различными аминами в присутствии ГА убедительно доказали, ранее предложенный механизм каталитического влияния ГА.

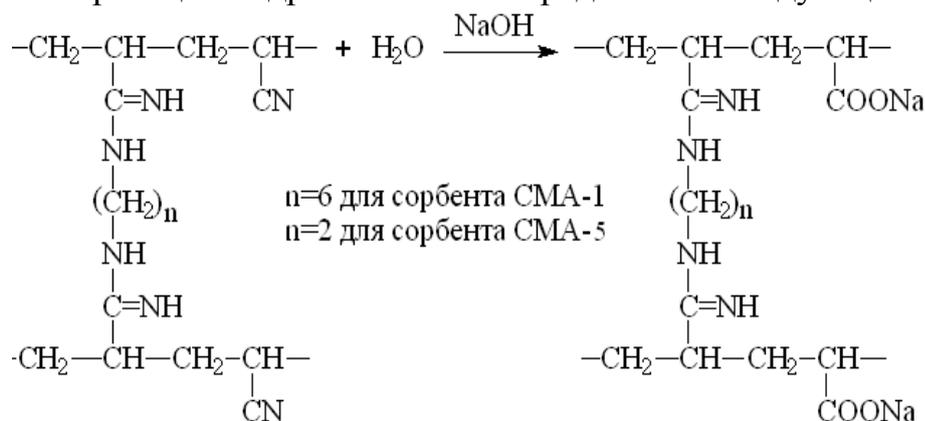
**В третьей главе** приводятся кинетика и механизм образования поликомплексонов взаимодействием малеинового ангидрида с анионитом СМА-1. С целью получения хелатообразующих поликомплексонов проведена химическая модификация волокна СМА-1 малеиновым ангидридом (МА) по следующей схеме:



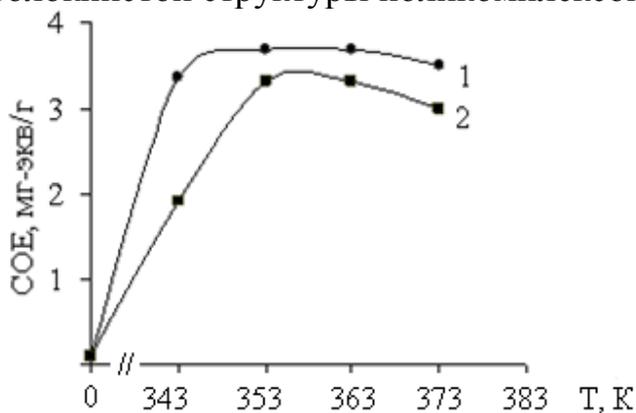
Карбоксильные и аминные группы в этом хелате удалены друг от друга шестью метиленовыми звеньями, что придает им высокую подвижность и облегчает процесс хелатообразования.



Другим методом получения поликомплексонатов являлся щелочной гидролиз остаточных нитрильных групп сорбентов СМА-1 и СМА-5. Общий ход протекания реакции гидролиза можно представить следующей схемой:



Как видно из рис. 4, с повышением температуры до 363К СОЕ по NaOH получаемых волокон возрастает, а затем уменьшается. Уменьшение СОЕ по NaOH с увеличением температуры сопровождается частичным разрушением волокнистой структуры поликомплексоната.



**Рис.4. Зависимость СОЕ по NaOH полимерных комплексонатов полученных гидролизом СМА-1 (1) и СМА-5 (2) от температуры реакции.**  
 Продолжительность реакции 30 мин,  $C_{\text{NaOH}}=0,2\text{н}$ . Модуль ванны 30.

Полученные данные показывают, что скорость реакции гидролиза сорбента СМА-1 выше, чем сорбента СМА-5. Скорее всего, такое различие реакционной способности нитрильных групп в этих полимерах обусловлено более длинным углеводородным радикалом диамина являющегося сшивающим агентом сорбента СМА-1. Такое различие в длинах углеводородных радикалов модифицирующих аминов облегчает доступ к гидролизуемым группам этого сорбента.

Во всех случаях щелочного гидролиза СМА-1 и СМА-5 сорбентов с возрастанием продолжительности реакции вначале СОЕ по NaOH сначала возрастает, затем уменьшается. Наблюдаемый эффект скорее всего обусловлен процессами автоингибирования и внутримолекулярной циклизации ранее наблюдаемый А. Д. Литмановичем при глубоком щелочном гидролизе полиакрилонитрила. Кинетическими исследованиями показано, что скорость реакции гидролиза зависит от концентрации NaOH в первой степени для СМА-1 и половинной для СМА-5. Видно, что в случае СМА-5 из-за плотной сшивки сорбента и плохой доступностью функциональных групп полимера реакция имеет более низкий порядок по щелочи, чем в случае с сорбентом СМА-1.

Для идентификации строения полученных полимеров были исследованы ИК - спектры и проведено потенциометрическое титрование их функциональных групп. Полученные результаты подтверждают полиамфолитный характер синтезированных сорбентов.

**В четвертой главе** исследованы физико-химические характеристики полученных волокнистых сорбентов.

Для характеристики устойчивости исследуемых сорбентов к различным агентам, в том числе и к сильным окислителям использовали общепринятые методы испытания. Наибольшую устойчивость к химическим реагентам проявил сорбент СМА-1, полученный путем модификации волокна «нитрон» ГМД. При действии реагентов максимальное снижение СОЕ образцов не превышает 20%.

Для характеристики термостойкости полученных полимеров использовали термогравиметрический анализ. Ход кривых дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) модифицированных полимеров значительно отличается от кривых исходного волокна «нитрон». В случае модификации ГА, термостойкость волокна уменьшается и его разрушение начинается с 423К. Наблюдаемое резкое уменьшение массы сорбента скорее всего обусловлено наличием амидоксимных групп, которые облегчают процесс разрушения за счет элиминации аммиака. Дальнейшее нагревание продукта приводит к более глубоким деструктивным изменениям, чем у волокна «нитрон». Аналогичная картина наблюдается и для волокон модифицированных 1,1-ДМГ.

В случае модификации ГМД картина меняется в сторону повышения термостойкости полимеров и деструкция начинается с 498К.

В случае продукта, полученного при модификации волокна «нитрон» ЭДА в присутствии ДХЭ, кривая ДТГ служит как бы дополнительным доказательством сшитого и одновременно разветвленного строения ионита. Первое увеличение скорости потери массы наблюдается уже при 393К и при этом теряется 9% массы полимера. Следовательно, увеличение скорости потери для волокна, модифицированного с ЭДА в присутствии ДХЭ, можно объяснить деструкцией привитых олигомерных цепочек.

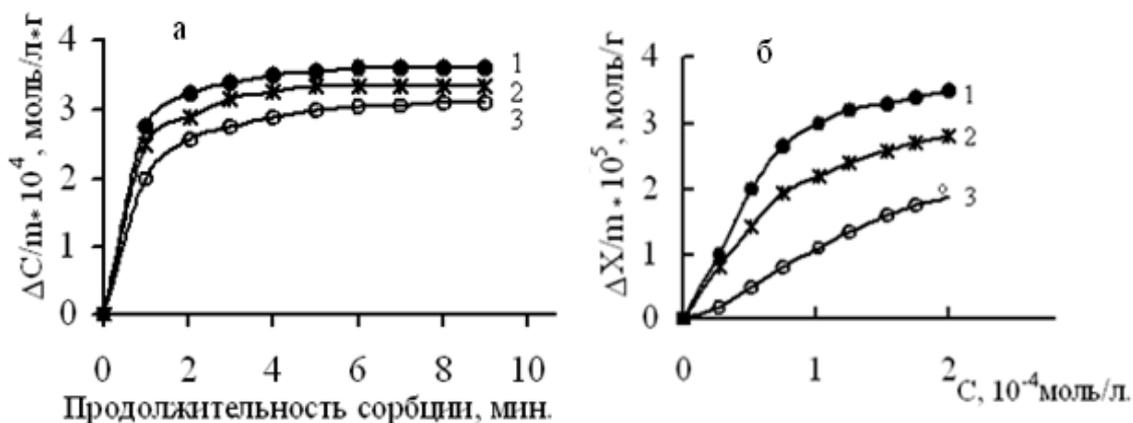
Значения удельной поверхности и размеров пор ионообменных материалов определяли на основании изотерм сорбции паров ацетонитрила и бензола. Значения удельной поверхности исходного полиакрилонитрильного волокна составляет 2800-3250 м<sup>2</sup>/г. После химической модификации исследуемыми аминами удельная поверхность уменьшается в 2-3 раза. Радиус пор исходных и модифицированных волокон отличается не намного, однако, объем пор волокон в ходе модификации уменьшается на порядок. Хотя в процессе получения сорбционные параметры исходных волокон уменьшаются, их значения остаются довольно высокими по сравнению с гранулированными сорбентами.

Характеристика сетчатой структуры модифицированных волокон проводилась на основании изучения кинетики набухания их в ДМФ. Расчеты проводились используя уравнение Ренея.

Установлено, что плотность узлов полимерной сетки или средняя молекулярная масса активных цепей  $M_c$  для всех полученных анионитов приблизительно одинакова и изменяется в пределах 650-720. Частота сеток на одну макромолекулу составляет порядка 100 узлов, что и объясняет малую набухаемость полученных ионообменных волокон в растворителе, растворяющем исходное волокно “нитрон”.

**В пятой главе** приведены сорбционные свойства ионообменных волокон и возможные области их применения.

Сорбцию ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  из водных растворов сорбентом СМА-1 и СМА-5 изучали в статических условиях. С повышением температуры процесса наблюдается небольшое уменьшение удельной сорбции (рис.5).



**Рис.5. Кинетика (а) и изотермы (б) сорбции бихромат ионов ионообменным волокном СМА-1 при различных температурах.**

1, 2, 3- температура сорбции 293, 303, 313K соответственно.

На основании данных процесса сорбции ионов хрома (VI) сорбентами СМА-1 и СМА-5 были рассчитаны термодинамические параметры процесса, значение которых приведены в табл.3

Как видно из табл.3 величина константы равновесия адсорбции для СМА-5 намного выше, чем СМА-1, что свидетельствует о более прочном связывании ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  сорбентом СМА-5.

**Таблица 3**

**Изменение термодинамических функции при сорбции ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  сильноосновными сорбентами СМА-1 и СМА-5**

T, K	$\Gamma_\infty$ , моль/г	K	$\Delta G$ , Дж/моль	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·K
<i>Сорбент СМА-1 (искусственный раствор)</i>					
293	0,04	509,7	-15517	-55000	-158,54
303	0,03	250,0	-13908		-158,52
313	0,02	97,7	-11925		-159,57
<i>Сорбент СМА-5 (технологический раствор)</i>					
313	0,04	33457	-25998	-21557	17
323	0,03	29577	-27158		17
33	0,02	20578	-273285		17

Сорбционная емкость сорбента СМА-5 в технологических растворах, где присутствуют ионы  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , практически одинакова с извлекающей способностью сорбента СМА-1 из искусственных растворов, где отсутствуют вышеуказанные сопутствующие ионы.

С целью создания полимерных систем для экспресс определения редких металлов была осуществлена иммобилизация арсеназо (III) на сорбентах СМА-1, СМА-2 и СМА-3. Исследования показали, что связывание этого реагента осуществляется только сорбентом СМА-1 имеющим сильноосновные группы.

В табл. 4 представлены термодинамические параметры, рассчитанные на основе изотерм сорбции арсеназо (III) на сорбенте СМА-1.

**Таблица 4.**  
**Значения константы равновесия (K) и изменения термодинамических функций при сорбции арсеназо (III) сорбентом СМА-1**

Т, К	$\Gamma_\infty \cdot 10^{-4}$ моль/г	К	$\Delta G$ , Дж/моль	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль*К
293	5,3	3558,7	-19955	-37500	-59,0
303	8,3	2573,8	-19892		
313	13,3	1503,8	-19039		

Как видно из таблицы величина константы равновесия адсорбции намного выше единицы, что свидетельствует о сильном связывании арсеназо (III) сорбентом СМА-1. При этом следует отметить, что с увеличением температуры  $\Gamma_\infty$  возрастает, а значения константы равновесия уменьшаются. Такое изменение значения константы с температурой указывает на то, что связывание протекает не только за счет ионного обмена, но и других слабых сил связывания, которые ослабляются с увеличением температуры и приводят к уменьшению значения константы равновесия. Такое связывание позволило использовать этот полимерный реагент для аналитического определения ионов различных металлов.

Интересные результаты были получены при сравнительном изучении сорбции галогенов из водных растворов их калийных солей вышеуказанными сорбентами. Использование в качестве растворителей калийных солей этих галогенов позволяет растворять их молекулярной форме с образованием иона  $[\text{Hal}_3]^-$ . При этом выявлено, что наибольшей сорбирующей способностью обладает сорбент СМА-2 имеющий более высокое СОЕ среди изучаемых сорбентов.

Показано, что максимальное значение адсорбции молекулярного брома этим сорбентом достигает  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/г (0,8 мг-экв/г), в то время как в аналогичных условиях для молекулярного йода достигает 5-12 мг-экв/г. Следовательно, связывание йода сорбентами происходит намного сильнее, чем молекулярного брома. Причиной наблюдаемого различия является меньшая стабильность иона  $[\text{Br}_3]^-$ , чем иона  $[\text{I}_3]^-$ . Так как, молекулярный

хлор не образует подобный ион, сорбция его этими сорбентами не наблюдается. При увеличении температуры сорбция брома, как и йода сорбентами повышается, что свидетельствует о поглощении изучаемых галогенов сорбентом за счёт хемосорбции.

Для получения бактерицидных препаратов, обладающих высокой гидрофильностью и комбинированным действием, перспективным оказалась модификация йодидного комплекса анионообменных волокнистых материалов на основе волокна «нитрон» природным полимером хитозаном. Содержание йода в образцах составляло от 5% до 20%. Обработка хитозаном существенно увеличивает сорбционные свойства образцов (при 55% относительной влажности сорбция составляет 1,50% по сравнению с 0,55% сорбционной способностью для ПАН-волокон без обработки раствором ХЗ). При этом водопоглощающая способность образцов пропитанных ХЗ возрастает почти в 3 раза, что очень важно при использовании их в качестве перевязочных материалов при лечении гнойно-некротических заболеваний.

На основе этих исследований составлен лабораторный регламент и технические условия на получения бактерицидных галогенсодержащих материалов, а в ИХФП АНРУз под руководством акад. С.Ш.Рашидовой составлен лабораторный регламент на комбинированный йод содержащий перевязочный материал содержащий хитозан.

С целью рекомендации сорбентов СМА-1 и СМА-5 для очистки сточных вод от ионов хрома была изучена динамическая сорбция ионов хрома из искусственных и отработанных технологических растворов. При этом динамическая обменная емкость (ДОЕ) для сорбента СМА-1 по бихромат ионам достигала 390 мг/г из искусственных растворов при рН раствора 4,2 и 213 мг/г для сорбента СМА-5 из отработанных технологических растворов при рН раствора 4,5. Исследования показывают, что сорбенты СМА-1 и СМА-5 по своим сорбционным свойствам превосходит известные иониты. Например, аниониты Amberlite IRA96 и Dowex 18 имеют ДОЕ 100 и 117 мг/г соответственно, а извлечения достигает 93% при рН=3, тогда как СМА-1 извлекает ионы хрома (VI) из растворов практически на 100%.

Эти результаты позволили разработать лабораторный регламент и технологическую схему очистки сточных вод от ионов хрома (VI).

Исследования показали, что ДОЕ сорбентов по ионам  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  при рН=12 достигала 375 мг/г (гидролизированный СМА-1) и 113 мг/г (СМА-1+МА). Для гидролизованного СМА-1 сорбента сорбция меди наблюдается даже в кислых средах (при рН раствора 4,2 ДОЕ равно 53 мг/г), где отсутствует ионизация карбоксильных групп. Следовательно, в данных условиях сорбция меди происходит в основном за счет комплексообразования с аминокетонами сорбента СМА-1. Установлено, что сорбент проявляет высокую химическую стойкость и его можно использовать многократно.

Для выявления возможности создания перевязочных материалов для эпителизации раны были испытаны бактерицидные свойства комбинированных перевязочных материалов. Медико-биологические исследования были проведены в Узбекском Республиканском центре гнойной

хирургии и хирургических осложнений сахарного диабета под руководством д.м.н. проф. Тешаевым О.Р.

Материалом для микробиологических исследований служил экссудат, взятый из раны экспериментальных животных. При анализе морфологических исследований в динамике наблюдалось значительное улучшение раневого процесса при заживлении кожных ран под воздействием разработанными комбинированными перевязочными материалами. Проведенные исследования на добровольцах показывают, что комбинированные бактерицидные перевязочные материалы на основе ПАН обладает выраженным противовоспалительным и антибактериальным эффектом, оказывает адсорбирующее действие во второй стадии течения раневого процесса и являются эффективными для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей.

**В главе шестой** описан экспериментальная часть, в которой дана характеристика использованных реактивов, методика проведения химических превращений полимеров и методика исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В целях локализации производства и получения импортзамещающей продукции, проведена модификация волокна «нитрон» производимого на ОАО «Навоiazот» азотсодержащими основаниями и получены волокнистые анионообменные материалы. Значения порядков реакции по нитрильной группе и азотсодержащему основанию, энергии активации процесса показывают, что процесс модификации волокна «нитрон» азотсодержащими основаниями подчиняется обычным закономерностям, наблюдаемым при гомогенных реакциях. Данный эффект обусловлен высокой удельной поверхностью модифицируемого волокна, позволяющей облегчать доступ реагентов к нитрильным группам полимера. *(Физическая химия, высокомолекулярные соединения).*

2. Кинетические исследования реакции взаимодействия полиакрилонитрильного волокна «нитрон» диаминами (гексаметилен- и этилендиамин) показали, что изменением физико-химических параметров процесса модификации можно регулировать сорбционные свойства, хемостойкость и прочность полученных анионитов, обусловленную сетчатой структурой полимера. При этом установлено, что такая модификация «нитрон» позволяет получать аниониты сильноосновного характера особенно в органических средах. Возможность получения сильноосновных анионитов с высокой сорбционной способностью имеющих привитые полиэтиленполиамминные цепи выявлена в реакциях модификации волокна «нитрон» этилендиамином в присутствии дихлорэтана. *(Высокомолекулярные соединения, физическая химия).*

3. ИК - спектроскопическим и аналитическим определением образования промежуточных амидоксимных групп в цепях полимера и свободного гидроксилamina после реакции замещения доказан ранее предложенный

механизм каталитического действия гидроксилamina на процесс химической модификации полиакрилонитрильного волокна «нитрон» азотсодержащими основаниями. (*Физическая химия*).

4. Разработаны условия получения поликомплексонов взаимодействием малеинового ангидрида с модифицированным гексаметилендиамином полиакрилонитрильным волокном «нитрон»; а также гидролиза остаточных нитрильных групп модифицированных гексаметилен- и этилендиаминами полиакрилонитрильных волокон. (*Высокомолекулярные соединения, Физическая химия*).

5. Основность полученных анионитов зависит от природы их функциональных групп, сильноосновные аниониты имеют в своём составе циклические амидиновые группировки и образуются при взаимодействии полиакрилонитрильного волокна с диаминами. Удельная поверхность полученных волокнистых сорбентов превышает на два порядка удельную поверхность известных зернистых ионитов, а частота их сетчатой структуры достигает до 100 узлов на одну макромолекулу полимера. (*Физическая химия*).

6. Кинетика и термодинамика процесса сорбции различных неорганических и органических ионов полученными сорбентами и поликомплексонами показала, что ионы Cr(VI), арсенато (III) могут сорбироваться только сильноосновными анионитами, а процесс сорбции ионов меди (II) поликомплексонами протекает не только за счет ионного обмена, но и за счет хелатообразования. (*Физическая химия*).

7. Разработаны условия получения бромидных комплексов полимеров и исследованы кинетика, термодинамика процесса сорбции галогенов синтезированными анионообменными материалами. Показано, что меньшая стабильность иона  $[\text{Br}_3]^-$ , чем иона  $[\text{J}_3]^-$  и не способность молекулярного хлора образовывать подобные ионы приводят к тому, что молекулярный хлор практически не сорбируется, а молекулярный бром сорбируется в меньшей степени чем, молекулярный йод. (*Физическая химия*).

8. Разработаны комбинированные йодсодержащие анионообменные материалы на основе полиакрилонитрильного волокна «нитрон» и хитозана. Введение в состав йодсодержащих материалов хитозана, приводит к возрастанию их водопоглощающей способности. Комбинированные бактерицидные перевязочные материалы обладают выраженным противовоспалительным и антибактериальным эффектом, являются эффективными для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей. (*Высокомолекулярные соединения, Физическая химия*).

**THE HIGHER ATTESTATION COMMISSION AT CABINET OF MINISTERS  
OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN  
SCIENTIFIC COUNCIL 16.07.2013.K.01.02 at NATIONAL UNIVERSITY of  
UZBEKISTAN on AWARD of SCIENTIFIC DEGREE of DOCTOR of SCIENCES**

---

**THE MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIAL EDUCATION  
OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN**

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN NAMED AFTER MIRZO ULUGBEK**

**GAFUROVA DILFUZA**

**PHYSICO - CHEMICAL CHARACTERISTIC OF FORMATION,  
PROPERTIES OF ANION EXCHANGERS AND POLYCOMPLEXONES  
ON THE BASIS OF ACRYLIC FIBER**

**02.00.04 - Physical chemistry  
02.00.06 – High molecular compounds  
(chemical sciences)**

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION**

**Tashkent – 2014**

**The subject of doctoral dissertation is registered the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan number**

Doctoral dissertation is carried out at National university of Uzbekistan.

The full text of doctoral dissertation is available on web page of Scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences 16.07.2013. K.01.02. at the National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek by address: 100174, Tashkent, VUZ-gorodok, NUUZ, chemical faculty www.rector.uz.

Abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English) is placed on web page to address www.nuuz.uz and information-educational portal "ZIYONET" at address www.ziyonet.uz

**Scientific consultant:** **Mukhamediev Mukhtarjan Ganievich**  
doctor of chemical sciences, professor

**Official opponents:** **Sharipov Khasan Turapovich**  
doctor of chemical sciences, professor

**Sidiqov Abdujalil Sidikovich**  
doctor of chemical sciences, professor

**Rafikov Adham Salimovich**  
doctor of chemical Sciences, Professor

**Leading organization:** Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan

Defense takes place «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 at \_\_\_\_\_ at the meeting of scientific council number 16.07.2013.K.01.02. at the National University of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, 108, Amir Temur str. Ph.: (99871) 238-64-43; fax: (99871) 238-65-52; E-mail: gda1974@inbox.ru).

Doctoral dissertation can be reviewed in Information-resource centre at National university of Uzbekistan registered as № 01. (Address: 100174, Tashkent, VUZ-gorodok, NUUZ).

Abstract of dissertation sent out on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 year  
(mailing report № \_\_\_\_\_ on \_\_\_\_\_ 2014)

**X.I.Akbarov**  
Chairman of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences  
doctor of chemical sciences, professor

**A.Kh. Khaitbaev**  
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences  
doctor of chemical sciences, dosent

**Kh.T.Sharipov**  
Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, doctor of chemical sciences, professor

## ANNOTATION OF DISSERTATION

**Topicality and demand of the theme of dissertation.** One of the actual problems of modern physical chemistry and macromolecular chemistry is the study on the development of the fundamentals of synthesis of functional polymers with ion-exchange and complexing properties.

Anion exchange and complexing compounds based fibrous materials have a high specific surface area, which provides a high possibility of sorption and desorption processes. They are especially effective in removing toxic substances, even at very low content of the latter from the air and water pollution. Of particular interest is the acrylic fiber "Nitron", which is produced by JSC "Navoiazot" (Uzbekistan).

In the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent Institute of Textile and Light Industry conducted research on the development of fibrous ion exchange materials based on acrylic fiber "Nitron" but they have not been brought to its logical end. In addition, when these studies neglected the study of the physico-chemical aspects of the preparation of these materials.

In developing the fundamentals of ion exchange materials obtaining a lot of attention paid to the study of physical and chemical aspects of the synthesis and properties of these high-molecular compounds. These studies due to the fact that they allow you to adjust the processes of synthesis and, therefore, necessary to obtain polymers with required composition and with complex specific properties.

As noted above, to date, no attention was paid to the study of the physico-chemical foundations of anion exchangers and polycomplexons, due to applied research conducted to date in this field of research. In this regard, the study of physical and chemical principles of bases of creation, and the properties of anion exchangers and polycomplexons based on acrylic fiber "Nitron" are actual both from a theoretical and practical point of view.

Demand perform of the dissertation is characterized by the fact that modern worldwide technology for extraction of non-ferrous and precious metals can not be realized without the use of ion-exchange materials. These techniques use mostly granular sorbents, while fibrous sorbents comprise just 2-3 % of the ion exchange materials used . Using technology employing ion exchange material from algae and natural brine deposits of oil and gas recovered to 90% of iodine and bromine. Iodine-containing sorbents are used for disinfection of drinking water from microorganisms and extraction of mercury from wastewater and gas emissions. They can be used for concentrating the processing solutions and biologically active substances in the preparation of catalyst systems nanoparticles metals. It should also be noted that Uzbekistan hitherto not been established as industrial manufacture granular and fibrous sorbents, although such polymers are widely used in industry.

**Conformity of research to priority directions of development of science and technologies of the Republic of Uzbekistan.** Thesis completed in accordance with the priority areas of science and technology: STP- 9 - " Development of resource- technology production and use of chemical products on

the basis of local raw materials for various industries and agriculture"; STP- 10 " Creation of new drugs based on local natural and synthetic raw materials and the development of high technologies for their production "; STP- 12 - "New technology for organic, inorganic , polymer and other natural materials."

**International review of scientific researches on dissertation theme.**

Studies on physico-chemical characteristics of the formation and properties of anion exchangers polycomplexons carry out from the U.S. , Russia, China , Korea, Japan , Belarus and while some progress.

In the publications of leading international journals publishing centers, such as SPRINGER, ELSEVER and others noted that the development of modern high technologies in the chemical industry, biotechnology, medicine , environmental protection is not possible without the use of ion-exchange materials . Used in these technologies and anion polycomplexons should have a structure allowing only certain ions adsorb. Analytical study of scientific literature showed that the undoubted advantage of ion exchange fibrous materials is their high specific surface area allowing to perform sorption and desorption processes at high speed. Selectivity such resins can be regulated by controlling the processes for preparing these materials.

Therefore, in the leading scientific centers of the United States (University of Wisconsin - Green Bay, Madison), Germany (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institute), Italy (University Ca'Foscari of Venice), Brazil (Federal University of Sao, Carlos - UFSCar), India (Karnatak University Dharwad), Russia ( Moscow State University, etc. ) pays special attention to the study of physical and chemical aspects of obtaining and properties of ion-exchange fibrous materials, getting granular ion-exchange materials and ion-exchange membranes. The obtained sorbents used in the ecology of hydrometallurgy and others for example, recovery of heavy metals from waste water, recovery of precious metals from the refining solution.

**Degree of scrutiny of the problem.** Until now, the modification of acrylic fiber has received considerable attention. In particular the works of foreign and Uzbek scientists obtained various ion-exchange materials by modification of its nitrile groups. Basic research focused with the production of water soluble hydrolyzed acrylic polymers used primarily in the petrochemical industry.

Physico - chemical characteristics process of modification of this polymer, especially by diamines, and obtaining on their basis polycomplexons hardly been studied. Results of studies to address the problem of creating new kinds of fibrous anion exchangers and polycomplexons, physico- chemical characteristics of their preparation and properties will create materials with the given set of special properties.

**Communication of dissertational research with the thematic plan of scientific-research works is reflected in following projects:**

State Science and Technology Project (SSTP) -9.14. "Development of new fibrous ion exchange polymers using local raw materials" (2003-2005 yr.)

A SSTP-10.031 "Development of combined bactericidal dressings for the treatment of necrotic soft tissue diseases" (2006-2008 yr.)

SSTP 12-61 "Development of technologies for the extraction of halogen free water and gas wells by ion exchange sorbents based on local raw materials" (2012-2014.).

**The purpose of this study** is to identify the physico- chemical characteristics of the formation and properties of anion exchangers polycomplexons based on acrylic fiber " Nitron ".

To achieve the goal formulated the following **research objectives** :

kinetics of chemical modification of acrylic fiber " Nitron " 1,1-dimethylhydrazine and its inorganic counterparts ;

kinetics of the interaction of acrylic fiber with organic diamines (hexamethylenediamine, ethylenediamine) ;

proof of the previously proposed mechanism of the catalytic action of hydroxylamine on the interaction of the nitrile groups fiber " Nitron " with nitrogen-containing bases ;

obtaining new polycomplexons with ampholytic nature, study kinetics of obtain these polycomplexons by reacting maleic anhydride with amine -modified diamines of acrylic fiber " Nitron "; hydrolysis residual of the nitrile groups of the modified polyacrylonitrile fiber diamines " Nitron ";

physico -chemical properties of the obtained anion-exchange materials and polycomplexons depending on the nature of their functional groups ;

kinetics and thermodynamics of the sorption of ions Cr (VI), Arsenazo (III) with fibrous sorbents and Cu (II) polycomplexons obtained modification of fiber "Nitron " with hexamethylenediamine, ethylenediamine and identify the most promising ion exchangers for the purification of waste water from these ions to the maximum permissible concentrations ;

features the process of obtaining halogen anion exchangers and bactericidal materials based on them ;

preparation containing iodine and chitosan combined bactericidal materials based on ion-exchange materials used as dressing means for the treatment of pyo -necrotic soft tissue diseases.

**Object of research** are acrylic fiber "Nitron" anion-exchange and complexing materials.

**Subject of research** - chemical transformations, sorption, kinetics and thermodynamics of processes.

**Methods of research.** The study used modern theoretical and experimental methods, such as IR, UV - spectroscopy, X-ray, differential thermal analysis, potentiometry, etc.

**Scientific novelty of dissertational research consists in the following:**

in the first time studied the kinetics of the interaction of acrylic fiber "Nitron" with nitrogen-containing bases in aqueous and organic media;

shown that due to the high surface area fibers are modifiable , the reaction rate depends on the concentration of the nitrile groups of the polymer being in the solid surface ;

proved previously identified mechanism of the catalytic action of small amounts of hydroxylamine on the process of modifying of fiber " Nitron " with nitrogen-containing bases ;

in the first time developed a method for producing anion exchangers branched structure by sequential treatment of acrylic fiber " Nitron " with ethylenediamine and dichloroethane ;

found that the interaction of PAN - fibers with hexamethylene- and ethylene diamines formed anion exchange fibrous materials having in its composition as a weakly basic and strongly basic functional groups ;

in the first time obtained new polycomplexons with ampholytic properties by reacting maleic anhydride with amine -modified polyacrylonitrile fiber " Nitron " or by hydrolysis of residual of the nitrile groups modified with diamines of acrylic fiber "Nitron";

established values of the thermodynamic equilibrium constants of adsorption of ions Cr (VI), Cu (II), halogens, Arsenazo (III) by synthesized anion exchangers and polycomplexons and alteration in thermodynamic functions of the process testify to high sorption capacity of these ion-exchange materials with respect to the sorption ions;

**Practical results** study are as follows:

obtained anion exchange material and polycomplexons sorbed ions Cr (VI), Au (III), Cu (II), halogen, arsenazo (III) , and dyes, in their sorption properties surpass foreign equivalents , used for extraction of ions of Cr (VI);

immobilized on ion-exchangers Arsenazo (III) and other analytical reagents can be recommended for rapid analysis of various metal ions ;

obtained combined germicidal materials based on halogenated polymers and chitosan is recommended as dressings in the treatment of puo - necrotic soft tissue diseases .

**Reliability of obtained results** based on the fact that the experimental results obtained by the application of modern research methods such as IR, UV - spectroscopy, X-ray, differential thermal analysis, potentiometry, etc. Conclusions in the work done on the basis of the results processed using the equations used in modern theories of kinetic and thermodynamic processes, molecular adsorption and ion balance.

**Theoretical and practical value of results of research.** The theoretical significance of the results of the study is that these studies led to the development of scientific foundations of anion exchange fibrous materials and polycomplexons strongly and weakly basic nature of fiber-based "Nitron".

The practical value of the work lies in the fact that the resulting anion-exchange materials and polycomplexons recommended for ion extraction of chromium (VI) and copper (II) from wastewater and processes developed for these laboratory regulations. The polymeric reagent comprising in its composition arsenazo (III) is recommended for analysis of ions of heavy metals. In the first time, based on iodine contained anion exchangers, synthesized combined bactericidal materials recommended for the treatment of necrotic soft tissue diseases complicated by diabetes.

**Realization of results.** Implemented introduction of intellectual property as a patent on the production of new sorbent (Method of producing a fibrous anion exchanger // Patent № IAP 02518. Publ. 21.10.2004 y.), to obtain iodine-containing fibrous material (Method for obtain iodine-containing fibrous material. // Patent №IAP 03130 (Uzbekistan). Publ. 07.07.2006) which are registered in the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan.

**Testing work.** The main results on materials of the thesis presented at : International Conference «Under the sponsorship of IUPAC 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» St. Petersburg in 2008 ; 4 of the St. Petersburg conference. young. "The modern problems of polymer science " Saint - Petersburg, 2008 ; " New composite materials on the basis of local and recycled materials ," Tashkent, 2011 ; IV International Internet - Symposium on Sorption and Extraction (ISSE- 2011) . Vladivostok, Russia in 2011 ; «Actual problems of polymer chemistry and physics», Tashkent , 2006; IV Int. scientific conference. "Monitoring the spread and prevention of especially dangerous diseases of animals and birds " Samarkand , 2011 ; Intl . conf. " Polymer Science : Contribution to the innovative development of the economy." Tashkent 2011

**Publication of results.** According to the materials of the thesis published 40 scientific papers, including 8 articles published in international journals, intellectual research priority 2 patents protected the Republic of Uzbekistan.

**Structure and volume of dissertation.** Dissertation is presented on 231 pages, contains 136 figures, 33 tables and consists of an introduction, six chapters, the main conclusions, bibliography and appendices.

## MAIN CONTENTS of DISSERTATION

**In introduction** the urgency and demand of the theme of dissertation is proved, the purpose and problems, and also object and an object of research are formulated, conformity of research to priority directions of development of science and technologies in the Republic of Uzbekistan is stated, scientific novelty and practical results of research are stated, reliability of obtained results is proved, the theoretical and practical importance of obtained results is reveals, the list of introductions in practice of research results, data on published works and dissertation structure are given.

**In the first chapter** dissertation are presented and critically reviewed the literature study on the physico- chemical characteristics and produce anion exchangers and polycomplexons by chemical transformation of polyacrylonitrile and its copolymers.

This analysis showed that the hydrolysis of the nitrile groups of polyacrylonitrile fibers results in the formation of water-soluble polymers, it should be noted that the alkaline hydrolysis of water-soluble polymers prepared mainly from carboxyl groups and acid hydrolysis leading to the formation of water-soluble polymers with amide groups.

Modification of acrylic fiber with hydrazine and hydroxylamine obtained ion-exchange materials with high exchange capacity.

The results of foreign and domestic research on the application of ion exchange fibrous materials in hydrometallurgy and environment.

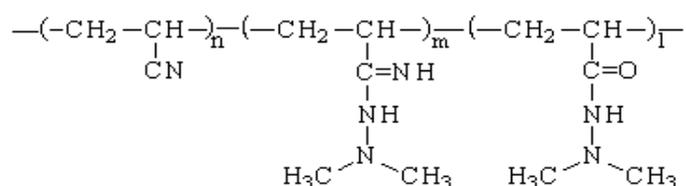
**In the second chapter** of the thesis presents the results of physico-chemical characteristics of the chemical modification of acrylic fiber " Nitron " ( PAN) with nitrogen-containing bases .

Shows the kinetics of chemical modification of PAN asymmetric or 1,1 - dimethylhydrazine widely used as a component of rocket fuel, disposal of which lately is a big problem and its inorganic counterparts.

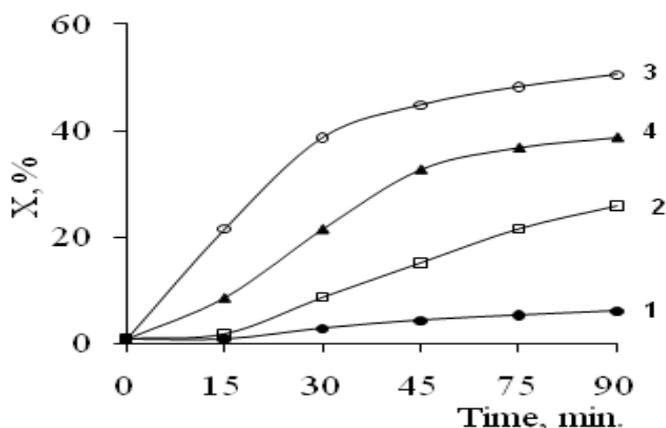
Reaction fiber "Nitron" with 1,1-DMH conducted at temperatures 333-393K. However, under these conditions, significant changes in the properties of the fibers " nitrone " not observed, obviously, in these conditions, the reaction between the -CN groups fibers " nitrone " and 1,1- DMH does not occur. Therefore, in what follows, for the modification reaction using the activated " nitrone ," which was prepared by partly treating hydroxylamine. In this fiber, modified HA, had ion exchange capacity up to 1 mg -Eq / g HCl . Further reaction was carried out for 5 hours at temperature 373 K.

Under these conditions, the modified with 1,1- DMH polymer had SEC by HCl 3.2 mg -Eq / g and this value corresponds to approximately 36 % conversion of - CN into an amidino group .

On potentiometric titration curves products of dimethylhydrazidation acidity have two jumps with pK 5.3 and 3.3 The IR spectra of modified with 1,1- DMH samples decrease in intensity of the absorption band at 2240 cm<sup>-1</sup> corresponding to stretching vibrations of the nitrile group , new absorption band in the 3200- 3500 cm<sup>-1</sup> and 1580 cm<sup>-1</sup> related to the stretching and deformation vibrations C = N-> NH groups absorption band with a frequency 1640 cm<sup>-1</sup> attributable to the stretching vibrations of >N= groups. The structure of the resulting polymer can be represented as follows:



Another derivative of ammonia and hydrazine analogue is hydroxylamine (HA) . In papers L.A.Volf , M. P.Zverev , C.E.Carraher, L.S.Wang, D.A. Kulinsky et al. showed that the modification HA fibers with PAN sythesised materials with high anion exchange capacity. With a large amount of research on modification of acrylic fibers HA physico - chemical aspects of the process modifications have been insufficiently studied. In the works of the above authors showed that in the process of modification of HA can be a breakdown of the structure and the dissolution of the polymer fibers. Therefore, we conducted the modification process in the presence of a crosslinking agent - hydrazine, in the structure wherein three-dimensional network polymer formed increased and its chemical resistance.



**Fig. 1. Changes in the degree of conversion of the nitrile groups of acrylic fibers during their interaction with HA on the duration of the reaction. 1, 2, 3, 4 - reaction temperature 338, 348, 363, 373 K respectively (1:50 liquor; [HA] = 5% [HH] = 0.7%).**

With increasing temperature, reaction time and process value conversion of the resulting fibers increases ( the conversion of CN - groups found on the study of the IR spectra of the original and the modified fibers and static exchange capacity ( SEC ) in HCl ) ( Fig. 1).

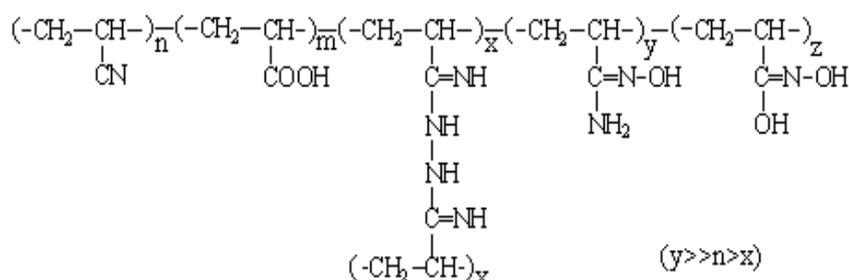
In case of conducting the reaction at a temperature higher than 363K decrease conversion . Most interesting is that the reaction products obtained within less than 30 minutes are swellable gel structure. Further heating results in the formation of solid fibers. Apparently, in the initial 30 min. formed only products hydroxylamidation, then flows additional reaction hydrazidation and strength of the fibers increases. Thus it is possible to obtain the modified fiber with SEC to 5-5.5 mg -Eq / g The results obtained in the presence of a cross-linking agent , the modified fibers are resistant to acids and alkalis and solvents of PAN .

Based on a study of the kinetics interaction fiber " Nitron " with HA of the reaction rate equation is obtained, which has the following form :

$$V = K[HA]^{1.3} \cdot [CN]^{-1} \quad K = 12,66 \cdot 10^{-5} \text{ sec} \cdot \text{./mol} \quad E_a = 86,3 \text{ kJ/mol}$$

It is seen that despite the heterogeneous nature of the process, the reaction is first order in both hydroxylamine and the nitrile groups on the polymer. The reason for the observed effect will most likely is the high specific surface of the fibers, facilitates the access to the nitrile groups of the polymer as in the case of homogeneous reactions.

Based on the infrared spectroscopic studies, potentiometric titration and the published data, the chemical structure of the resulting anion exchanger (SMA-2) can be represented as follows:



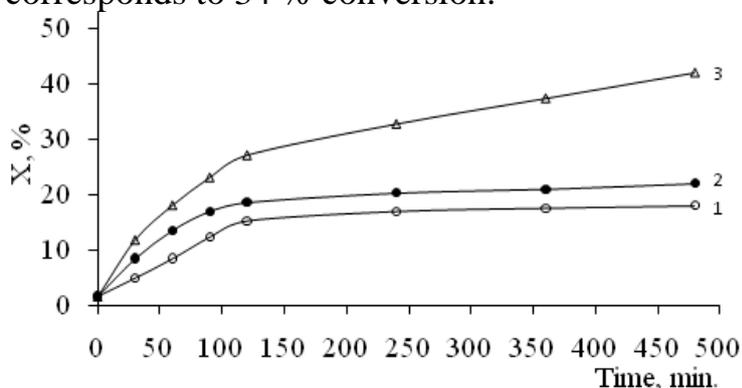
The modified polymer was insoluble in solvents of PAN, which proves the existence of a three-dimensional structure in the polymer.

Estimation of the main functional groups of the anion exchanger SMA -2 treatment was carried out potentiometric titration curves in the coordinates of equation Henderson – Hasselbah. pK of the functional groups was 4.2 and 6.2, indicating that obtained the weak basic of the anion exchanger.

Thus, these studies show that the process of modifying fiber " Nitron " nitrogen-containing bases obeys the usual regularities observed in homogeneous reactions .

In order to obtain crosslinked anion exchange material modification PAN carried with hexamethylene diamine ( HMD ) . The reaction carried out in of water and butanol, that form a homogeneous solution with the diamine in any ratios and temperatures.

As can be seen from Fig. 2 for the duration of the reaction in aqueous solutions of up to 6 hours at a concentration of HMD 50 % and temperatures up to 373 K under SEC resine on value HCl not more than 2.0 mg-Eq / g, and corresponds to 34 % conversion.



**Fig.2. Dependence of the degree of conversion of the nitrile groups of PAN - fiber in their interaction with the HMD on the duration of the reaction.**

1, 2, 3 -, reaction temperature 353, 363, 373 K, respectively. [HMD] = 50%, liquor 50.

Activation process of adding up to 3% HA to the reaction mixture leads to a sharp increase in the fibers obtained SEC. While SEC modified samples reaches up to 3.5 mg-Eq / g

Based on the obtained data were calculated reaction orders for the HMD and the CN-groups of PAN. Rate equation reaction of fiber "Nitron" with the HMD has the following form:

$$V = K[HMD]^{1,2} \cdot [CN]^{0,75}$$

To ascertain the structure of the resulting sorbent was conducted its analysis on the content of functional groups. SEC value corresponding to each functional group shown in Table 1.

**Table 1**

**Determination results of the functional composition of modified KMT polyacrylonitrile fibers in aqueous solution**  
**[HMD] = 50%, [HA] = 3%, T = 373K**

SEC, mg-ekv/g						
for 0,1N HCl	for 0,1N NaCl	for 10% NaCl	primary amino	secondary amino	tertiary amino	for 0,1N HClO <sub>4</sub>
3,7	1,6	1,6	0,4	1,6	3,4	5,4
3,9	1,8	1,8	0,5	1,5	3,9	5,9
4,4	2,0	1,9	0,5	1,7	4,6	6,8



It can be seen that the addition of EDC during fiber "Nitron" modification with EDA results in the buildup of oligomer chain by the polycondensation reaction between these components .

The results open up the possibility of synthesis of ion-exchange sorbents with high exchange capacity by polycondensation elongation polymer side chain

As already mentioned above, the reaction ability nitrile groups in the interaction with some nitrogen-containing bases in normal conditions is very low . Therefore, in the modification nitrile groups of polymers with amines their activated by treatment with aqueous hydroxylamine. Previously proposed a mechanism for the observed effect, resulting from the fact that HA interacts with nitrile groups of fibers form amideoximes which is easily replaced with the amine group with a further return HA to the reaction solution. However, in the literature there is no convincing evidence of this mechanism.

About the catalytic effect of HA can be seen from the data given in Table 2. As seen from the table HA added leads to the fact that under identical conditions, the maximum degree of conversion of the product is higher than in the absence of HA. In the process of modifying the HMD in the presence of HA produced sorbents with SEC on HCl about 4.0 mg-Eq / g, and with HH 3.2 mg-Eq / g.

**Table 2**

**The dependence of the degree of conversion of modified acrylic in different conditions of the concentration of nitrogenous bases in the solution  $\tau = 2$  hours (with HH),  $\tau=6:00$  (with HMD) T = 373K**

Nitrogen cont. base, %	hexamethylenediamine				Hydrazine	
	% solution with a HA		solution without HA		HA solution	solution without HA
	water	butanol	water	butanol		
	The conversion %					
15	-	-	20	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-
25	-	17	-	-	10	-
30	-	-	33	-	17	6
40	-	-	-	-	22	14
50	70	60	40	10	26	17
70	-	62	45	-	-	-

Convincing evidence for the proposed mechanism of the catalytic action of the HA was to study the interaction of 1,1- DMH with pre- activated PAN . "Nitron" fiber activation performed with an aqueous solution of HA. When this fiber modified HA had an ion exchange capacity of 1 m-Eq / g The reaction of the activation fiber "nitron" by 1,1- DMH was carry out for 5 hours at temperature 373 K . Under these conditions, SEC of the obtained polymer reached 3.2 m-Eq/g ( non-activated " nitron " substantially does not react with 1,1- DMH ) .

Qualitative reaction in the presence of HA obtained polymers and the reaction solution showed that after modification of the polymers of 1,1- DMH no hydroxylamine derivatives , and the reaction solution after completion of the reaction sample provides the HA . Infrared spectroscopic studies of activated

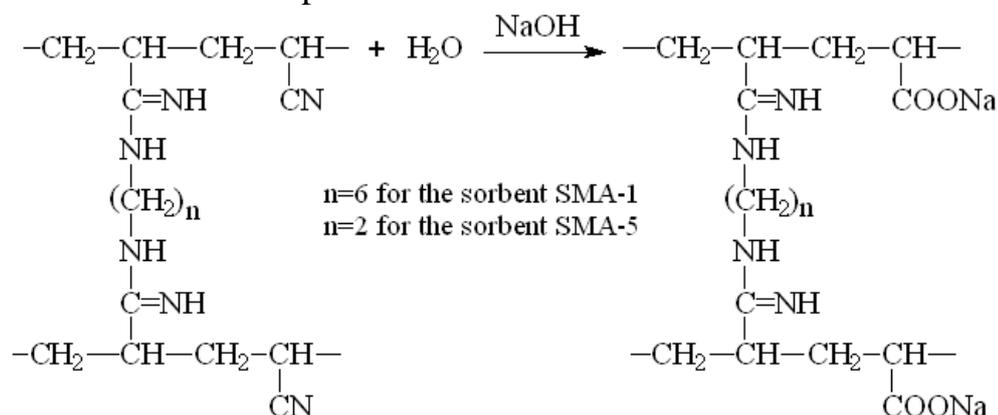


When comparing the IR - spectra SMA -1 and synthesized polycomplexons seen that in the IR spectra of the product there is a new absorption band at  $1711\text{cm}^{-1}$  corresponding to stretching vibrations of  $> \text{C} = \text{O}$  of carboxyl groups . The intensity of the bands corresponding to amino groups decreases it broadens due to the formation of molecular hydrogen bonds inside.

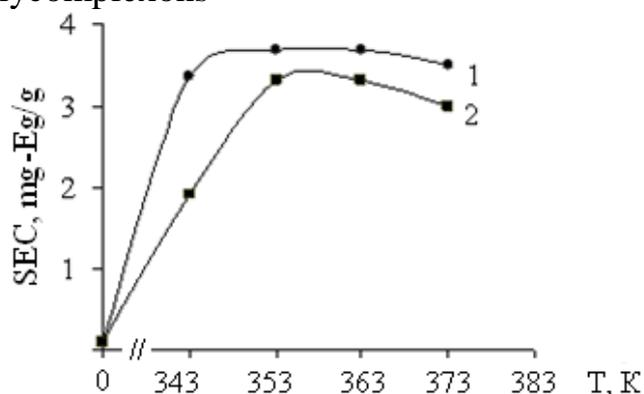
Polyampholytic properties polycomplexon SMA -1-MA were shown to study dynamic sorption ( DOE ) ions Cu (II) and Cr (VI) from the solutions. When this resin DOE of copper ions reached  $120\text{mg} / \text{g}$ , and of Cr (VI) ions correspond  $80\text{mg} / \text{g}$ . High sorption capacity for copper ions (II) shows a strong chelating ability of the polymer. Sorption ability by the presence of ions of chromium (VI) indicates maintaining strongly basic groups in the polymer.

Thus, the modification of the anion exchanger CMA-1 maleic anhydride was first time obtained new chelating polymer having a high sorption capacity for cations and anions.

Another method of obtaining polycomplexons was alkaline hydrolysis of the residual nitrile groups of sorbents SMA -1 and SMA -5 . The general course of the hydrolysis reaction can be represented as follows :



As can be seen from Fig. 4, raising the temperature to  $363\text{K}$  SEC by NaOH, produced fibers, increases and then decreases. Reducing the SEC by NaOH with increase in temperature is accompanied by partial destruction of the fibrous structure polycomplexons



**Fig. 4. Dependence on SOE NaOH polymer obtained chelating by hydrolyzing SMA-1 (1) and SMA-5 (2) reaction temperature.**

*Reaction duration 30 min [NaOH] = 0,2N. Module baths 30.*

The data obtained show that the reaction rate of hydrolysis sorbent SMA - 1 is higher than the sorbent SMA -5 . Rather, such a difference of reactivity of the nitrile groups in these polymers is due to longer hydrocarbon radical a diamine being crosslinker agents of sorbent SMA - 1. This difference in the lengths of the

hydrocarbon radicals of modifying amine facilitates access to the hydrolyzed groups of this sorbent.

In all cases, the alkaline hydrolysis of SMA -1 and SMA -5 sorbents with increasing duration of the reaction at the beginning SEC by NaOH initially increases, then decreases. The observed effect is most likely due to the processes autoinhibition and intramolecular cyclization previously observed A.D. Litmanovich in deep alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. Kinetic studies showed that the rate of the hydrolysis of reaction depends on the concentration of NaOH for the first-degree and one SMA - 1 half degree for SMA -5 . We see that in cases of SMA – 5, because of the dense crosslinking sorbent and poor accessibility of the functional groups, of the polymer reaction has a lower order in alkali than in the case of the sorbent SMA -1.

To identify the structure of the obtained polymers were investigated IR - spectrum, and carried out potentiometric titration of their functional groups . These results confirm the polyampholytic nature of synthesized sorbents.

**In the fourth chapter** studied the physico-chemical characteristics of the fibrous sorbents.

To characterize the stability of the investigated sorbents to various agents, including strong oxidizers used to conventional test methods. The greatest resistance to chemicals showed sorbent SMA -1 , obtained by modifying the fiber " Nitron " HMD. Under the action of reagents maximum reduction SEC samples does not exceed 20 %.

For heat resistance of the polymers obtained we are using thermo gravimetric analysis The curves of the differential thermogravimetric analysis ( DTG) of the modified polymer is significantly different from the original fiber curves " nitrone ." In the case of modification of HA , heat resistance fiber decreases and it begins with the destruction of 423K . There is a sharp decrease in the mass of sorbent is likely due to the presence amidoxime groups that facilitate the process of destruction due to the elimination of ammonia. Further heating of the product leads to destructive changes deeper than fiber " nitrone ." A similar pattern is observed for fibers modified 1,1- DMH .

In the case of modification of the HMD picture changes upward thermal stability of polymers and degradation begins with 498K.

In the case of the product obtained by modifying fiber " Nitron " EDA in the presence of EDC , the DTG curve serves as a further evidence of cross-linked and simultaneously branched structure of the ion exchanger . The first increase in the rate of mass loss is observed even at 393K and it lost 9 % of the weight of the polymer. Consequently , an increase in the rate of loss for the fiber modified with EDC in the presence of EDA , can be explained by the destruction of the grafted chains of oligomer .

The values of specific surface area and pore size was determined by ion-exchange materials vapor sorption isotherms of benzene and acetonitrile. The specific surface of acrylic fiber source is 2800 - 3250mg/g After chemical modification investigated amines specific surface decreases by 2-3 times. And initial pore radius differs slightly modified fibers, however, pore volume in the fiber is

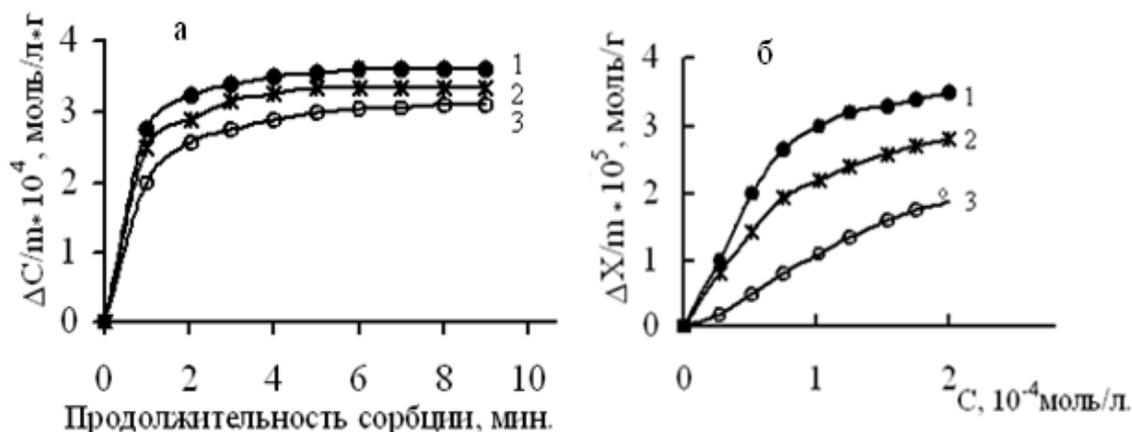
reduced by the modification procedure . Although the process of obtaining sorption parameters starting fibers decrease their values remain high compared with granulated sorbents.

Characteristics of the network structure of the modified fibers were carried out on the basis of studying the kinetics of swelling in their DMF. Calculations were performed using Raney equation.

Found that the density of the polymer network nodes or average molecular weight of active chains  $M_c$  anion exchangers for all received about the same and varies within 650-720. Frequency grids on one macromolecule is about 100 knots , which explains the small swelling of ion exchange fibers obtained in a solvent dissolves the starting fiber " Nitron " .

**In the fifth chapter** presents the sorption properties of ion exchange fibers and possible areas of application.

Sorption of ions from aqueous solutions  $Cr_2O_7^{+2}$  with sorbent SMA -1 and SMA -5 was studied under static conditions. With increasing temperature of process, a slight decrease in the specific adsorption (Fig. 5).



**Fig. 5. Kinetics (a) and isotherms (b) of sorption by ion-exchange SMA-1 fiber of chromate ions at various temperatures.**

*1, 2, 3 - sorption temperature of 293, 303, 313K, respectively.*

Based on dates of the sorption of chromium ions (VI) sorbents SMA-1 and SMA-5 were calculated thermodynamic parameters of the process, the value of which is given in Table 3.

As can be seen from Table 3 the value of the equilibrium constant for adsorption of SMA-5 is much higher than the SMA-1, indicating a more robust binding ions  $Cr_2O_7^{2-}$  of SMA-5 sorbent.

Sorption capacity the sorbent AGR -5 in technological solutions, where the ions  $SO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  are present, is practically identical with the withdrawing ability of the sorbent SMA - 1 of artificial solutions where no accompanying the above ions .

**Table 3**

**Changing the thermodynamic functions for the sorption of strongly basic sorbents Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> SMA-1 and SMA-5**

T, K	Γ <sub>∞</sub> , mol/g	K l/mol	ΔG, J/mol	ΔH, J/mol	ΔS, J/mol·K
SMA-1 sorbent (artificial solution)					
293	0,04	509,7	-15517	-55000	-158,54
303	0,03	250,0	-13908		-158,52
313	0,02	97,7	-11925		-159,57
Sorbent SMA-5 (technological solution)					
313	0,04	33457	-25998	-21557	17
323	0,03	29577	-27158		17
33	0,02	20578	-273285		17

In order to create polymer systems for rapid determination of rare metals immobilization arsenazo (III) in the sorbents SMA -1, SMA -2, SMA -3 was carried. Studies have shown that binding of this reagent is only on the sorbent SMA -1 having strongly basic groups .

In the Table 4 presents the thermodynamic parameters calculated on the basis of sorption isotherms arsenazo (III) on the sorbent SMA - 1.

**Table 4.**

**The values of the equilibrium constant (K) and changes the thermodynamic functions of sorption arsenazo (III) by sorbent SMA-1**

T, K	Γ <sub>∞</sub> *10 <sup>-4</sup> mol/g	K l/mol	ΔG, J/mol	ΔH, J/mol	ΔS, J/mol*K
293	5,3	3558,7	-19955	-37500	-59,0
303	8,3	2573,8	-19892		
313	13,3	1503,8	-19039		

As the table shows the value of the equilibrium constant of adsorption is much higher than unity, indicating a strong binding of Arsenazo (III) sorbent SMA -1. It should be noted that with increasing temperature increases Γ<sub>∞</sub> and decreases the value of the equilibrium constant. Such constant values change with temperature indicates that the binding occurs not only through ion exchange but also other weak binding forces which are attenuated with an increase in temperature and lead to a decrease in the value of the equilibrium constant . Is it possible to use this binding polymer reagent for the analytical determination of various metal ions.

Interesting results were obtained in a comparative study of the adsorption of halogens from aqueous solutions of potassium salts of the above sorbents. Use as solvents potash dissolves these halogens allows them molecular form to form ion [Hal<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. At the same time revealed that most of the absorbing capacity sorbent has SMA -2 having a higher SEC among the studied sorbents.

It is shown that the maximum values of the adsorption of molecular bromine sorbent that is  $4 \cdot 10^{-4}$  mol / g (0.8 m-Eq / g) while at the same conditions for molecular iodine reached 5.12 mg-Eq / g. Consequently, the binding of iodine sorbents is much stronger than molecular bromine. The reason for the observed differences is less stable ion  $[\text{Br}_3]^-$ , than ion  $[\text{I}_3]^-$ . Since molecular chlorine does not form similar ion sorption of these sorbents it is not observed. With increasing temperature, the sorption of bromine, and iodine as sorbents increases, indicating that the absorption of halogen sorbent being studied by chemo sorption.

For bactericidal materials having a high hydrophilicity and the combined action proved promising modification iodide anion complex of fibrous materials based on fibers "nitron" natural polymer chitosan. The iodine content in the samples ranged from 5 % to 20 %. Processing chitosan significantly enhances the sorption properties of samples ( at 55 % relative humidity sorption is 1.50 % compared to 0.55 % for the sorption capacity of acrylic fibers without treatment solution HZ ). When this water absorbing capacity of impregnated samples HZ increases almost 3 times, which is very important when they are used as dressings in the treatment of necrotic diseases.

Based on these studies compiled laboratory regulations and technical specifications to produce bactericidal halogenated materials and in S.SH. Rashidova laboratory regulations drawn up by the combined iodine containing dressings having chitosan.

With a view to recommending sorbents AGR -1 and AGR -5 for sewage treatment of chromium ions was studied by dynamic sorption of chromium ions from artificial and waste processing solutions. In this dynamic exchange capacity ( DEC ) for the SMA -1 sorbent by dichromate ions reached 390mg / g of artificial solutions at pH 4.2 and 213mg / g sorbent for SMA -5 from spent process solutions at pH 4.5. Studies show that sorbents SMA -1 and SMA -5 on its sorption properties exceeds the known ion exchangers. For example, anion exchange resins Amberlite IRA96 and Dowex 18 have DOE 100 and 117mg / g, respectively, and extract reaches 93 % at pH = 3, whereas the SMA - 1 extracts the ion chromium (VI) solutions of almost 100 %.

These results allowed us to develop laboratory regulations and technological scheme of wastewater from chromium ions (VI).

Studies have shown that the ions DEC sorbents  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  at pH 12 reached 375mg / g ( hydrolyzed SMA -1) and 113mg / g ( SMA-1 + MA). For SMA -1 hydrolyzed sorbent adsorption of copper is observed even in acidic environments ( pH 4.2 at DOE power 53mg / g) with no ionization of the carboxyl groups. Therefore, in these conditions the sorption of copper occurs primarily by complexing with amines sorbent SMA - 1. It was established that the sorbent exhibits a high chemical resistance and can be used repeatedly.

To identify opportunities for creating dressings wound epithelialization were tested bactericidal properties combined dressings. Medical and biological studies have been conducted in the Uzbek Republican center of purulent surgery and surgical complications of diabetes led by prof. Teshayev O.R.

Material for microbiological studies served exudate taken from the wounds of experimental animals. In analyzing the dynamics of morphological studies showed a significant improvement in wound healing process of skin wounds developed under the influence of combined dressings. Studies in human volunteers have shown that the combined antibacterial dressings based on PAN has a pronounced anti-inflammatory and antibacterial effect , has an absorbent action during the second stage of wound healing process and are effective for the treatment of necrotic soft tissue diseases .

**In the sixth chapter** describes the experimental part, in which the characteristic of reagents used, the method of carrying out chemical reactions of polymers and methods of research.

## CONCLUSION

1. Values degree reaction of the nitrile group and a nitrogenous base, the activation energy of the process shows that the process of modifying fiber " Nitron " nitrogen-containing bases subject to the usual regularities observed in homogeneous reactions. This effect is due to a high fiber surface area to be modified, allowing the reactants to facilitate access to the nitrile groups of the polymer. (Physical chemistry, High molecular compounds) .

2. Kinetic studies of the reaction of acrylic fiber " Nitron " with diamine (hexamethylene and ethylenediamine) showed that the change of physical and chemical parameters of the modification process can be controlled sorption properties, chemical resistance and the strength of the anion exchangers due to network structure of the polymer. It has been established that this modification "Nitron" produces strongly basic anion character especially in organic media. Strongly basic anion exchangers possibility of obtaining a high sorption capacity with graft polyethylenpolyamine chain reactions revealed in fiber modification "Nitron " ethylenediamine in the presence of dichloroethane. (High molecular compounds, Physical chemistry) .

3. IR - spectroscopic and analytical determination of the formation of intermediate amidoxime groups in the polymer chains and free hydroxylamine after substitution reaction proved previously proposed mechanism of the catalytic action of hydroxylamine on the process of chemical modification of acrylic fiber " Nitron " nitrogen-containing bases . ( Physical Chemistry ) .

4. Developed conditions of synthesis polycomplexons reacting maleic anhydride with modified by hexamethylenediamine acrylic fiber "Nitron" and with of hydrolysis of residual nitrile groups modified by hexamethylene- and ethylenediamin of acrylic fibers . (High molecular compounds, Physical Chemistry).

5. Alkalinity obtained anion exchange resins depends on the nature of their functional groups. Strongly basic anion exchangers have in their composition cyclic amidine groups and they are formed by the reaction of polyacrylonitrile fiber with a diamine. The specific surface area obtained fibrous sorbents exceeds by two orders of known surface area granular ion exchange resins, and their crosslinking rate is up to 100 nodes per macromolecule polymer. ( Physical Chemistry )

6. Kinetics and thermodynamics of the sorption of various inorganic and organic ions obtained polycomplexons sorbents showed that ions of Cr (VI), Arsenazo (III) can be sorbed strongly basic anion exchangers only, and the process of sorption of copper (II) with polycomplexons occurs not only due to the ion exchange, but also due to chelation. ( Physical Chemistry ) .

7. Developed the conditions obtaining bromide complexes of polymers and kinetics, thermodynamics of the sorption halogen anion in synthesized materials was studied. It is shown that the lower the stability of the ion  $[\text{Br}_3]^-$  for ion  $[\text{J}_3]^-$  than the ability to form such molecular chlorine ions leads to the fact that almost no molecular chlorine is adsorption, and molecular bromine is absorbed to a lesser extent than the molecular iodine. (Physical Chemistry) .

8. Combined developed iodinated anion exchange materials based on acrylic fiber " Nitron " and chitosan. Insertion of the iodine-containing chitosan materials, leads to an increase of absorbent capacity. Combined antibacterial dressings have a pronounced anti-inflammatory and antibacterial effect, are effective for the treatment of necrotic soft tissue diseases. (High molecular compounds, Physical Chemistry).

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

#### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Гафурова Д.А., Хакимжонов 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.

2. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Химическая модификация нитрона гексаметилендиамином // Узб. хим. журн. 2000, №1, с.54-57.

3. D. A. Gafurova, B. Sh. Khakimzhanov, M. G. Mukhamediev, U. N. Musaev. Sorption of Cr(VI) on the Anion-Exchange Fibrous Material Based on Nitron. // Russian Journal of Applied Chemistry January 2002, Volume 75, Issue 1, pp. 71-74.

4. Гафурова Д.А., Мусаев У.Н. Анионообменные полимерные материалы как основа для композитов. // Композиционные материалы. (Ташкент) 2007. №4, с. 63-66.

5. Гафурова Д.А., Рахматуллаева Н.Х., Мусаев У.Н. Композиционные бромсодержащие материалы на основе модифицированного волокна нитрон // Композиционные материалы. (Ташкент) 2007, №3, с. 80-82.

6. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш. Модификация полиакрилонитрильного волокна нитрон диметилгидразином. // Вестник НУУз 2010, № 4, с. 31-34.

7. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Модификация полиакрилонитрильного волокна нитрон гексаметилендиамином в среде бутанола // Вестник НУУз 2010, № 4, с. 59-62.

8. Smanova Z. A., Savchikov A. V., Gafurova D.A. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General Chemistry, 2011, Vol. 81, No. 4, pp. 739–742.

9. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Получение функциональных полимеров химической модификацией нитрона гидразином // Композиционные материалы. (Ташкент) 2011. № 3, с. 66-70.

10. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Композиционные материалы на основе полийодидных полимерных комплексов и хитозана // Композиционные материалы. (Ташкент) 2011. № 4, с.34-37.

11. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Получение волокнистых комплекситов на основе модифицированного полиакрилонитрила // Вестник НУУз 2012, № 3/1 , с. 45-48.

12. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Некоторые особенности взаимодействия азотсодержащих оснований с полиакрилонитрилом // ДАН РУз, 2013, №4, с. 40-42

13. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Новые комплекситы на основе полиакрилонитрила // Узб.хим.журнал, 2013, №2. с. 25-28.

14. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Применение йодсодержащих волокнистых материалов для обеззараживания воды от микроорганизмов. // Экологическая химия ISSN 0869-3498 - Санкт-Петербург, 2013, Т.22, №2, с. 67-73.

15. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Физико-химические особенности взаимодействия нитрона с гидразином // Журнал «Пластические массы» (Москва), №9, 2013г. с. 47-49.

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

17. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Хакимжанов Б.Ш. Химическая модификация полиакрилонитрила гексаметилендиамином // Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. Санкт-Петербург, 2011 г. с. 175-177.

18. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства новых полимерных комплексонов на основе волокна нитрон // ISSN 19979-7271 «Физико-химия полимеров» (синтез, свойства и применение), выпуск 19, Сборник научных трудов г.Тверь, 2013 г. с. 318-320.

19. Сманова З.А., Гафурова Д.А., Геворгян А.М. Экспресс определение ртути иммобилизованным на полимерные материалы аналитическим реагентом. Энциклопедия инженера химика (Москва). // Изд. ООО «Наука и технологии», №9, 2010 год, с. 40-45.

### **II бўлим (II часть; II part)**

20. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Способ получения волокнистого анионита // Патент № IAP 02518 (Узбекистан). Оpubл. 21.10.2004

21. Гафурова Д.А., Мусаев У.Н., Мухамедиев М.Г., Хакимжанов Б.Ш., Икрамова М.Э., Способ получения йодсодержащего волокнистого материала. // Патент № IAP 03130 (Узбекистан). Оpubл. 07.07.2006

### **III бўлим (III часть; III part)**

22. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Химическая модификация полиакрилонитрильных волокон аминами. // Международный Симпозиум «Наука о полимерах на пороге XXI века». Ташкент, 20-22 октября 1999, с. 63.

23. Гафурова Д.А., Мусаев У.Н., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Получение ионообменных волокнистых материалов на основе отходов производства нитрона. // Тезисы докл. Респуб. научно-прак. конф. «Химические и технологические проблемы использования природных ресурсов Приаралья» г. Нукус, 1999, с.109-110.

24. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Разработка технологии получения анионообменных материалов на основе полиакрилонитрила // Сб. статей Респуб. научно-прак. Конф. “Жараён 2000” г. Бухара, 2000, с. 152.

25. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мусаев У.Н. Химическая модификация нитрона с этилендиамином в присутствии ДХЭ. // Респб. науч. прак. конф. «Ўзбистонда кимё таълими, фани ва технологияси» Ташкент 28-29 ноября, 2002, с.79-81

26. Гафурова Д.А., Рахматуллаева Н.Х., Мусаев У.Н. Получение полибромидных комплексов с модифицированными полиакрилонитрильными материаламаы. // Actual problems of polymer chemistry and physics. Inter. Conference, 17-18 October, 2006, Tashkent. p. 72.

27. Гафурова Д.А., Рахматуллаева Н.Х., Мусаев У.Н. Получение бромсодержащих композиционных материалов на основе модифицированных волокон нитрона // Тезс. докл. Респуб. науч. - тех. конф. "Получение нанокompозитов, их структура и свойства" с участ. заруб. ученых. Ташкент, 5 июля 2007, с. 212.

28. Гафурова Д.А., Мусаев У.Н. Композиционные анионообменные полимерные материалы на основе волокна нитрон. // Тезс. докл. Респуб. науч. - тех. конф. "Получение нанокompозитов, их структура и свойства" с участ. заруб. ученых. Ташкент, 5 июля 2007, с. 97.

29. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш. Модификация полиакрилонитрильных материалов диметилгидразином в целях его утилизации // Тезс. докл. 4-той Санкт-Петербургской конф. молод. ученых с меж. участием "Современные проблемы науки о полимерах". Санкт - Петербург, май, 2008. с. 49.

30. Гафурова Д.А., Рахматуллаева Н.Х. Кинетика комплексообразования брома с модифицированными волокнистыми материалами // Тезс. докл. 4-той Санкт-Петербургской конф. молод. ученых с меж. участием "Современные проблемы науки о полимерах". Санкт - Петербург, май, 2008. с. 72.

31. Гафурова Д.А. Получение новых комплексонов на основе модифицированного нитрона. // “Кимёнинг долзарб муаммолари” Республиканская научна-практическая конференция, Самарканд, 6-7 ноября, 2009 г. с. 31-32.

32. Гафурова Д.А. Получение ионообменных материалов на основе нитрона // Респ. научно-прак. конф. «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений». Бухара, 9-10 апреля 2010г. С. 66-67.

33. Гафурова Д.А. Сорбция ионов  $\text{Cu(II)}$  комплексообразующим волокнистым материалом на основе нитрона // Тезисы докл. конф. молодых ученых ИХФП «Актуальные проблемы науки о полимерах», 2010г. с. 56-57.

34. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Химическая модификация нитрона гидразингидратом как основа для композитов // Тезс. докл. Респуб. межд. науч. - тех. конф. "Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья" Ташкент, 5-7 май 2011, с. 68-69.

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

36. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Модификация полиакрилонитрильных материалов диметилгидразином в целях его утилизации // «Биохилма-хиликни саклаш ва ривожлантириш муаммолари» Респб. илмий амалий анжуман матеиаллари тўплами. 30-31 март, 2012 йил Гулистон. 195-197 бет.

37. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Хемо- и термостойкость волокнистых сорбентов на основе нитрона и некоторые их физико-химические характеристики // Матер. респуб. научно-технич. конф. “Современные технологии горно-металлургической отрасли”, г. Навои, 14-15 июня 2012 г., с. 332-333.

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

39. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н. Синтез и сорбционные свойства новых поликомплексонов на основе производственного полимера нитрона // Матер. Респуб. Научно теор. конф. “Женщина в науке и образовании” г. Ташкент. 2013г. 24 мая. с. 36-39.

40. Шахидова Д.Н., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез комплексообразующих материалов на основе полиакрилонитрила как основа для композитов // Матер. Респуб. научно техн. конф. «Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов» Ташкент, 10-11 апреля 2014 г. с. 50-53.