

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

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ФАН ВА ТАРАККИЁТ»**

На правах рукописи
УДК 541.64:547.458.82

КАРИМОВА ДИЛОРОМ АМОНОВНА

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ
ГАЗОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

02.00.16 – Химия и технология композиционных материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ташкент – 2010

Работа выполнена на кафедре «Общая химия» Бухарского государственного университета и на кафедре «Химия и экология» Навоийского государственного педагогического института

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Яриев Олтин Музаффарович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кабулов Баходир Джаббарович

доктор химических наук, профессор
Максумова Ойгура Сидиковна

Ведущая организация **Национальный Университет
Узбекистана**

Защита состоится «__» _____ 2010 года в __ часов на заседании специализированного совета Д 067.50.01 при Государственном унитарном предприятии «Фан ва тараккиёт» при ТашГТУ по адресу: 100174, г. Ташкент, ул. Мирзо-Голиб, 7^а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного унитарного предприятия «Фан ва тараккиёт» при ТашГТУ.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 100174, г.Ташкент, ул. Мирзо-Голиб, 7^а, ГУП «Фан ва тараккиёт» при ТашГТУ, учёному секретарю.

Тел.: (8-371) 246-39-28, факс: (+99871) 227-12-73, e-mail:
polycomft2009@rambler.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 2010 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
к.х.н., с.н.с.

Бабаханова М.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Известно, что для обеспечения роста конкурентоспособности и производительности промышленных предприятий важное значение имеет укрепление интеграции науки с производством. Поэтому внедрение в производство новых достижений науки и техники, в конечном счете, обеспечивает повышение социально-экономической эффективности предприятий и конкурентоспособности их товаров на рынке. В связи с этим можно указать, что разработка и внедрение новых полимер-полимерных композиционных сорбентов на основе вторичного сырья и использование их для очистки отходящих газов в производстве азотной кислоты в ОАО «Навоiazот» наряду с экономией материально сырьевых ресурсов, приведет к значительному сокращению выброса вредных веществ в атмосферу. Известно, что завод «Навоiazот» в результате своей производственной деятельности, выбрасывает в атмосферу большое количество отходящих газов NO , NO_2 , SO_2 , HCN и другие вредные компоненты.

Проведенные исследования в этой области показывают, что существующие методы очистки выхлопных газов и сточных вод, прежде всего, требует разработки высокоэффективных сорбентов и технологии их получения и отвечающих требованиям Госкомтехнадзора республики Узбекистан к вредным веществам в составе выхлопных газов и сточных вод. Более того, на выполнение очистительных работ для этих целей затрачиваются огромные денежные средства.

Таким образом, разработка новых сорбентов и технологии их получения на базе полимер-полимерных композиций из местного сырья и отходов производств является весьма **актуальной проблемой**.

Степень изученности проблемы. Известно, что в области синтеза композиционных сорбентов учёными разных стран проводились многочисленные исследовательские работы и созданы разнообразные сорбенты на основе органических и неорганических веществ. В части получения электропроводящих полимер-полимерных композиций на основе полианилина также проведены научно-технические поиски и получены материалы обладающие комплексом ценных физико-химических свойств.

Более подробно исследованы полиэлектролитные комплексы полианилина и установлено, что при совмещении его с поликислотами электропроводность композиций возрастает на 3-7 порядков. Вместе с тем, следует указать, что нашей республике отсутствует производство сульфата анилина. В основном он импортируется из России и используется для обработки каракулевых шкур. При этом определённое количество сульфата анилина идёт в отход, который может быть сырьём для получения полианилина.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Данная диссертационная работа выполнена в соответствии с научно-исследовательской темой кафедры «Общая химия» БухГУ: «Разработка

технологии получения полимеров на основе гетероциклических соединений и исследование их промышленно-технологических свойств», (№ гос. регистрации 0197000630), координируемой научным советом «Новые вещества, процессы получения и переработки» АН РУз.

Цель исследования. Исследование закономерностей процесса взаимодействия полианилинов и поликислот, и на их основе разработка эффективных составов и технологии получения новых композиционных полимерных сорбентов, изучение их физико-химических и эксплуатационных свойств.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели было предусмотрено решение следующих основных задач:

-разработка технологии получения полианилина из отхода кожеперерабатывающей промышленности;

-изучение механизмов взаимодействия полученного полианилина с поликислотами;

-установление оптимальных составов и технологии получения полимер-полимерных комплексов на основе полученного полианилина и поликислот;

-изучение структуры полимер-полимерных комплексов полианилина с линейными и сшитыми поликислотами;

-выявление закономерностей образования полимер-полимерных композиций полианилина с поликислотами и исследование их основных физико-химических свойств;

-разработка композиционных полимерных сорбентов на основе полианилина, поликислот и других ингредиентов, а также технологии их получения;

-выпуск опытно-производственных партий созданных композиционных полимерных сорбентов для очистки отходящих газов и проведение их испытаний в производственных условиях;

-расчёт экономической эффективности применения композиционных полимерных сорбентов, при очистке отходящих газов в условиях ОАО «Навоиазот», разработка рекомендаций по их практической реализации.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования были: сульфат анилина (отход кожеперерабатывающей промышленности), полученные полианилины на его основе, поликапрамид, слабые поликислоты и бентониты горного происхождения Нуратинского хребта нашей республики.

Предметом исследования явились изучение и разработка технологии получения полианилина из отходов кожеперерабатывающей промышленности и композиционных полимерных сорбентов на его основе, а также поликислот и других ингредиентов с целью использования их для очистки отходящих газов и сточных вод промышленных предприятий.

Методы исследования. Кинетические характеристики допирования полианилина, образования полимер-полимерных комплексов с использованием поликислот и полимерной композиции на их основе были

изучены методами ЭПР–спектроскопии. Физико-химические свойства были изучены с помощью оптической микроскопии, ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии, ядерно–магнитным резонансным, электронно-парамагнитным резонансным, гельпроникающей хроматографией, вискозиметрическим, потенциометрическим титрованием, термогравиметрическими, электронно–сканирующими методами.

Гипотеза исследования. Гипотеза исследования заключается в том, что полученный полианилин из сульфата анилина - отхода кожеперерабатывающей промышленности позволит создать полимер-полимерные материалы и соответственно композиционные полимерные сорбенты, благодаря образованию свободных пространств между макромолекулами полимер-полимерных материалов, обладающих высокими сорбционными свойствами, высокой электропроводностью и пористостью.

Основные положения, выносимые на защиту:

-разработанные технологии получения полианилина из отходов кожеперерабатывающей промышленности;

-выявленные закономерности образования полимер-полимерных композиционных сорбентов при взаимодействии полианилина с поликислотами;

-результаты исследований процессов протонирования полианилина с поликислотами;

-разработанные эффективные составы и технология получения композиционных полимерных сорбентов на основе полианилина и других ингредиентов;

-разработанную технологическую линию получения созданных сорбентов и усовершенствованную схему очистки отходящих газов на Навоийском Электрохимическом заводе и ОАО «Навоиазот»;

-результаты выпуска опытно-промышленных партии разработанных композиционных полимерных сорбентов и их производственных испытаний;

-разработанные технические условия №54500, опытно-промышленный технологический регламент-ОПР-2010 КМ на производство композиционных полимерных сорбентов и стандарт предприятия СТП 03.26.0-2010;

-результаты технико-экономических расчётов производства и применения композиционных полимерных сорбентов при очистке отходящих газов.

Научная новизна:

-выявлена научная закономерность образования полианилина из сульфата анилина, являющегося отходом кожеперерабатывающей промышленности под воздействием инициатора персульфата аммония при температуре реакционной среды 5-7⁰С;

-впервые определены энергии активации реакции дегидрохлорирования допирования полианилина и полимер-полимерных комплексов полианилина с поликислотами. Обнаружены кинетические зависимости количества тока, протекающего через таблетку полианилина от времени допирования. Используя уравнение С. Аррениуса впервые

определена энергия активации процесса дегидрохлорирования полианилина которая составляет 26,4 кДж/моль;

-установлено влияние ионной силы и молекулярной массы полианилина на скорость образования полимер-полимерных комплексов со сшитой полиакриловой кислотой. Полученные способны набухать в воде и эффективно сорбировать ионы металлов из водных растворов. При погружении полимер-полимерного гидрогеля в водный раствор благородных и тяжелых металлов, протекает эффективный процесс сорбции ионов этих металлов с образованием тройного полимер металлического комплекса;

-в результате комплексных исследований физико-химических свойств и структур полианилина из сульфата анилина и их комплексов с поликислотами с помощью УФ, ИК, ЯМР, ЭПР – спектроскопии, потенциометрические, электронно-сканирующей микроскопии установлены закономерности взаимодействия и образования полимер-полимерных комплексов за счёт протонирования атомов азота в цепи полианилина и образования водородных связей между макромолекулами полианилина и поликислот, создания эффективных композиционных полимерных сорбентов на их основе для очистки отходящих газов промышленных предприятий.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость заключается в том, что впервые тщательно изучены полимер-полимерные комплексы и композиции полианилинов со слабыми поликислотами и минеральными ингредиентами. На основе полимер-полимерных комплексов и композиций на их основе получены композиционные полимерные сорбенты, которые могут служить в деле оздоровления промышленной экологии. Испытания разработанных композиционных полимерных сорбентов проведены на Навоийском Электрохимическом заводе и ОАО «Навоиазот». Результаты испытаний показали высокую экологическую и экономическую эффективность разработанных сорбентов при очистке отходящих газов и сточных вод от вредных примесей. За счёт лёгкости регенерации их эксплуатации достигает до 90 дней против 30 дней, применяемых в настоящее время сорбентов. Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанных сорбентов только на одном ОАО «Навоиазот» составляет более 1 миллиарда 215 миллион сум в год.

Реализация результатов. Для применения в процессе получения композиционных сорбентов разработана и изготовлена опытная установка насадочных микроаккумуляторов для очистки отходящих вредных газов и проведены опытные их испытания. Применение разработанных композиционных полимерных сорбентов для очистки газов в цехе производства азотной кислоты на ОАО «Навоиазот» привели к упрощению технологического процесса очистки отходящих газов и экономии платино-родиевого катализатора.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и были представлены на: Российской IX конференции молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов

(Владивосток, 2005 г.); O'zbekiston Respublikasi biologik xilma-xilligining ekologik muammolari Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi (Navoiy, 2006 г.); Респуб. научно-технической конференции «ISTIQLOL» (Москва-Навоий, 2007 г.); O'zbekistonda tabiiy birikmalar kimyosining rivojlanishi va kelajagi Ilmiy konferensiya (Toshkent, 2007г.); Респуб. науч. практ. конф. «Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров» (Ташкент, 2009 г.); Республиканской научно-технической конференции «Технология переработки местного сырья и продуктов» (Ташкент, 2009 г.); Научный семинар при специализированном совете Д 067.50.01 (Ташкент, 2010 г.).

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликованы 17 научных работ, в том числе 5 журнальных статей.

Структура и объем диссертации. Структура диссертационной работы состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Основное содержание изложено на 120 страницах компьютерного текста и включает 24 рисунков, 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи проводимых исследований, отмечена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлено современное представление и анализ существующих данных композиционных полимер-полимерных материалов и сорбентов на их основе, особенности структуры и физико-химических свойств полианилина, поликислот, а также возможности их использования при получении композиционных полимер-полимерных сорбентов. Описаны наиболее важные физико-химические свойства композиционных сорбентов на основе полианилина и поликислот и их технико-экологические аспекты.

Во второй главе приведены выбор и обоснование объектов, методики получения полимер-полимерных комплексов и композиций на их основе, а также методики исследования физико-химических свойств композиционных полимерных сорбентов.

Третья глава посвящена получению полианилина из отходов кожеперерабатывающей промышленности и исследованию физико-химических, а также и реологических свойств композиционных полимер-полимерных материалов на основе полианилина, поликислот и других ингредиентов, а также обсуждены полученные результаты исследований методами УФ, ИК, ЯМР- спектроскопии и электронной микроскопии.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена результатам исследований по разработке оптимальных составов композиционных сорбентов на основе полианилина и других ингредиентов, технологии их получения, выпуску опытных партий разработанных сорбентов, проведению их испытаний в производственных условиях, расчету технико-экономической эффективности и нормативно-технологической документации.

Научные основы получения полианилина из отходов кожеперерабатывающей промышленности и полимер-полимерных материалов для композиционных сорбентов

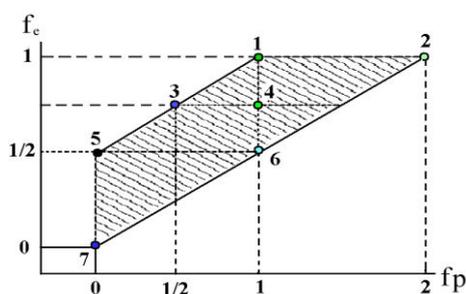
В данной главе приведены результаты физико-химических исследований полученного полианилина из сульфата анилина являющегося отходом кожеперерабатывающей промышленности, полимер-полимерных комплексов и композиций полианилина с поликислотами.

Образцы полианилина были получены из отхода кожеперерабатывающей промышленности, с помощью известных химических и электрохимических способов. При химическом способе реакцию проводили при температуре 5°C . В качестве инициатора использовали персульфат аммония, в виде насыщенного водного раствора. С целью очистки остаточных следов инициатора и олигомерного полианилина, полученный осадок полианилина промывали избытком водного раствора соляной кислоты и дистиллированной водой

Под действием окислителей: персульфат аммония, хлорат натрия, бихромат калия, в результате окислительной реакции образуется темно-зеленый осадок соли полианилина. Обработка его раствором аммиака или любой щелочью придаст темно-синюю окраску. Окислитель берется из расчета 1,25 атома кислорода на молекулу анилина, выход достигает 97%.

На практике данные дают близкую величину $1,15+0,04$ моль персульфата аммония на моль анилина. Эти результаты согласуются с предлагаемой на основе элементного анализа и количественного восстановления формулой эмеральдина с содержанием хинониминных звеньев $1/4$ в формуле (1).

Процессы протонирования-депротонирования и окисление-восстановление не изменяют структуру полианилина и являются в принципе обратимыми. Поэтому разных взаимопревращенных форм полианилина возможно изобразить на «диаграмме состояния» (рис.1).



1-Лейкоэмеральдин ЛЭ (основание); 2- Предельно протонированный лейкоэмеральдин; 3- Эмеральдин основание (Э); 4- Протонированный эмеральдин, его соль; 5- Пернигранилин (ПНА) – основание; 6- Предельно протонированный ПНА; 7-Полифенилнитрений (ПФН)

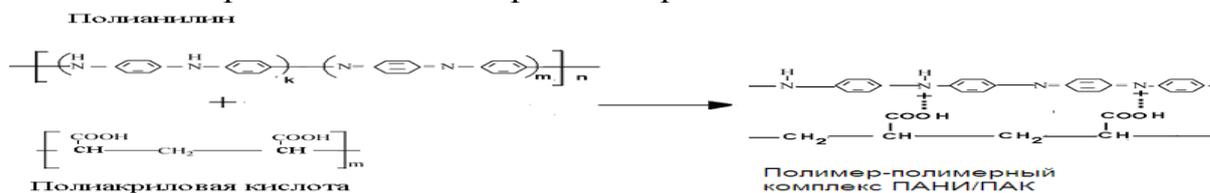
Рис.1. Диаграмма теоретически возможных форм полианилина по методу Пайерльса

Из рисунка можно заключить, что важным для теоретического анализа является степень заполнения верхней электронной зоны диаграммы(условия, без учёта искажения Пайерльса) $0 < f_e < 1$ и количество атомов водорода Н при азоте $0 < f_p < 2$ в расчете на один атом азота N.

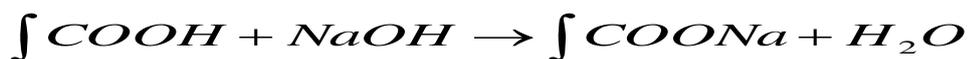
$$f_e = \frac{nN + nH(N) - n}{2nN}; f_p = \frac{nH(N)}{nN} \quad (1)$$

Кинетика образования полимер-полимерных комплексов полианилина с поликислотами изучена с применением таких физико-химических методов анализа, как УФ-, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия, электронно-микроскопическая, гель хроматографическая, вискозиметрия, дериватография и потенциометрия. Отметим, что установление закономерности протеканий взаимодействий полианилинов с поликислотами, изучение физико-химических свойств и структуры полимер-полимерных комплексов, композиции полианилинов может способствовать пониманию реакционной способности отдельных макромолекул в растворах, а также получению новых высокоэффективных материалов. Важнейшим фактором таких реакций является кооперативность, благодаря которой получаемые полиэлектролиты являются весьма стабильными соединениями. Исследование равновесия и кинетики реакций также дает ценную информацию о реакционной способности функциональных групп взаимодействующих полимер-полимерных композиций по ниже следующей схеме:

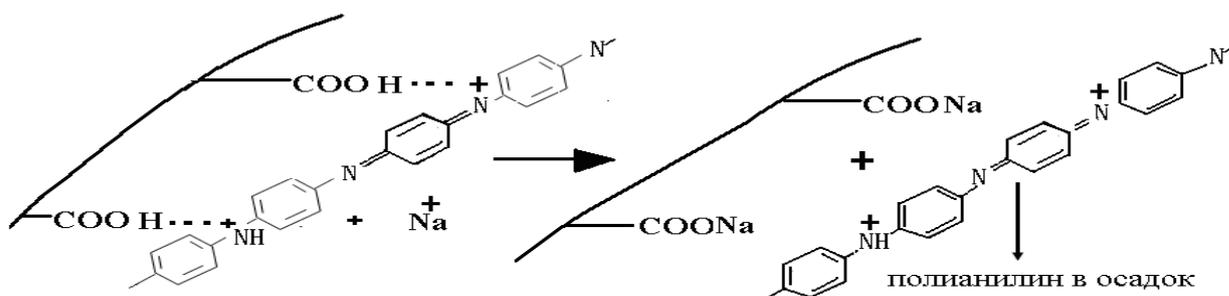
I. Образование полимер-полимерного комплекса



II. При титровании свободных карбоксильных групп полиакриловой кислоты щелочью натрия протекает реакция нейтрализации, т.е.

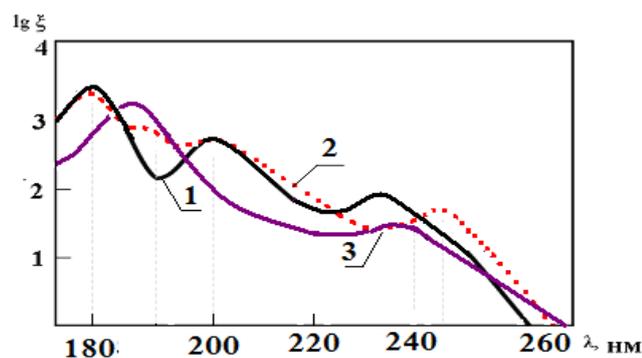


III. В этом случае происходит разрушение полимер-полимерного комплекса и полианилин под воздействием ионов воды выпадает в осадок т.е.



В составе полимер-полимерного комплекса находятся протонированные цепи полианилинов с поликислотами. Увеличение степени протонирования цепи полианилинов свидетельствует о благоприятном протекании реакции полимер-полимерного образования. При этом, необходимо учитывать влияние растворителей на прочность связи полимер-полимерных комплексов, причем надо помнить, что является жестким осадителем полианилина. Увеличение количества воды в составе растворителя реакционной среды должно привести к разрушению полимер-полимерного комплекса и выпадению в осадок полианилина из состава полимер-полимерного комплекса. Поскольку в нашем случае этого не происходит, следовательно, можно полагать, что образовавшийся полимер-полимерный комплекс имеет прочную солевую связь.

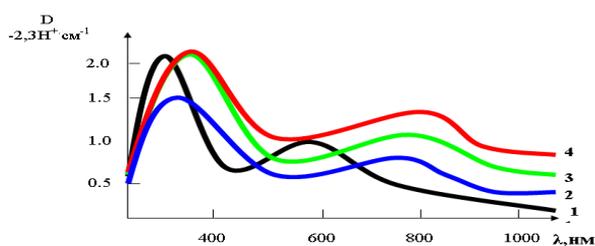
О правомерности вышеизложенных предположений свидетельствуют результаты физико-химических исследований. Так, например, как видно из рис.2. на кривых УФ- спектров полианилина и полимер-полимерного комплекса полианилина с полиакриловой кислотой (ПАНИ/ПАК) наблюдаются три полосы поглощения. Двое из трех полос поглощений, лежат в дальней области УФ спектра (180 и 200 нм), одна слабая полоса с ярко выраженной тонкой структурой, лежит вблизи полосы поглощения 254 нм. Все три полосы обязаны своим происхождением $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу. Но полоса 254 нм появляется только в спектрах ароматических соединений, поэтому ее принято называть бензольным поглощением. Полоса 200 нм в спектре замещенных производных бензола смещается к ближней области УФ. Особенно ее смещение наблюдается в соединениях, где один или несколько атомов водорода бензола замещаются группами $-NH$, $-N=$. Одновременно со смещением полосы 200 нм увеличивается интенсивность бензольной полосы, ухудшается ее тонкая спектральная линия сигналов указанных структур. Закономерность хода кривой 2 указывает на увеличение числа бензольных колец в полимер-полимерных соединениях, приводящих к значительному смещению всех трех полос. Все это ещё раз свидетельствует об образовании полимер-полимерных комплексов полианилинов с поликислотами.



1-полианилин; 2- полимер-полимерный комплекс ПАНИ: ПАК;
3-полиакриловая кислота

Рис.2. Кривые УФ-спектры

На рис.3. показаны кривые зависимости спектров полианилина и полимер-полимерного комплекса от концентрации растворителя. Максимум поглощения при 325 нм является характерным для полианилина. При этом легко установить зависимость оптической плотности от мольного соотношения растворителя H_2O/DMF и pH среды. Из УФ-спектров полимер-полимерной композиции видно, что в области 350-400 и 750-850 нм появляются новые пики, по сравнению с пиками полианилина. Рост мольной доли воды в смешанном растворе, способствует росту процесса диссоциации поликислоты и увеличению концентрации диссоциированных ионов поликислоты. Это указывает на увеличение степени протонирования на макромолекулярных цепях полианилина и явно подтверждает образования полимер-полимерного комплекса ПАНИ/ПАК в проведенных условиях реакций.

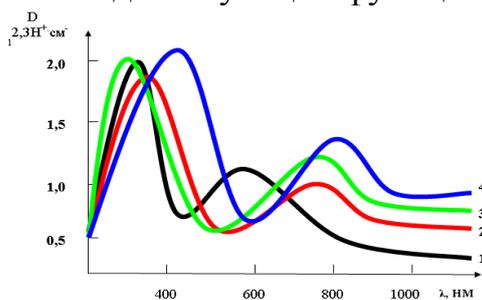


1-полианилин $H_2O/DMF = 1/1$; 2 – полимер-полимер комплекс $H_2O/DMF = 1/4$;
3 - полимер-полимер комплекс $H_2O/DMF = 2/2$;
4 - полимер-полимер комплекс $H_2O/DMF = 5/1$

Рис.3. УФ - спектры полианилина и полимер-полимерного комплекса ПАНИ/ПАК (1:2) при различных соотношениях растворителей H_2O/DMF (моль/моль)

Из рисунка легко установить характер изменения высоты пиков поглощений в зависимости от pH раствора (рис.4.) и соотношений растворителей при образовании полимер-полимерного комплекса полианилина с полиакриловой кислотой. При pH = 8,5 высота первого пика

составляет, 2 д.о.п. при частоте 350-400 нм, высота второго пика составляет, 1,3 д.о.п. при частоте 750-850 нм. При изменении состава растворителя высота первого пика поглощения при 350-400 нм составляет 2,2 д.о.п.. Высота второго пика поглощения при 750-850 нм составляет 1,4 д.о.п.. Это можно объяснить влиянием воды на процесс диссоциации полиакриловой кислоты, а также на увеличение допирования полианилина. На основе результатов исследования взаимодействия полианилина с поликислотами методом УФ – спектроскопии можно установить не только степень протонирования полианилина в условиях образования полимер-полимерных комплексов, но и влияние взаимодействующих функциональных групп.

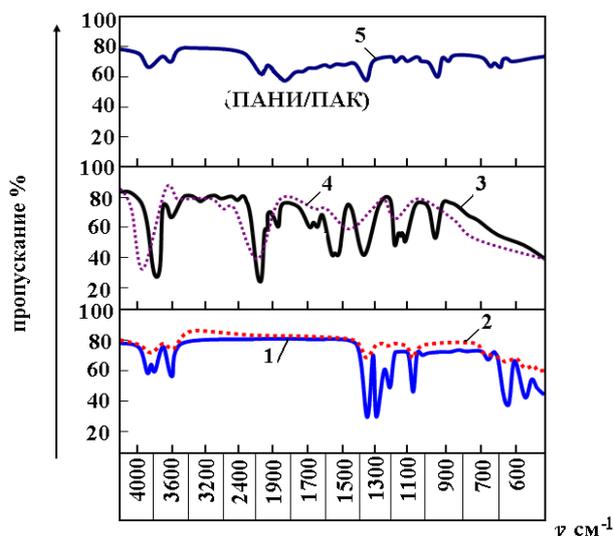


1 – полианилин; 2 – pH = 4,1; 3 – pH = 8,5; 4 – pH = 12,1

Рис.4. УФ - спектры полианилина в растворе диметилформаида и полимер-полимерного комплекса ПАНИ /ПАК (2,3,4) при различных значениях pH среды

Проведены ИК спектроскопические исследования исходных и полимер-полимерных комплексов (рис.5). Установлено, что ИК-спектры исходных компонентов и полученных полимер-полимерных комплексов, совпадают с полосами поглощений соответствующих полимеров. В ИК спектрах мономера акриловой кислоты и полиакриловой кислоты характерные полосы поглощения бензольного кольца $1600 \text{ } \nu = \text{см}^{-1}$ отсутствуют. В ИК спектрах полианилина также отсутствуют характерные полосы поглощения как $1720-1735$, $1700-1150 \text{ } \nu = \text{см}^{-1}$ отвечающие за валентные колебания карбоксильных групп. В ИК-спектрах полимер-полимерного комплекса полианилина с полиакриловой кислотой в пределах $3600-600 \text{ } \nu = \text{см}^{-1}$ наблюдаются все интенсивные полосы и поглощения характерные для составов полианилина и поликислот.

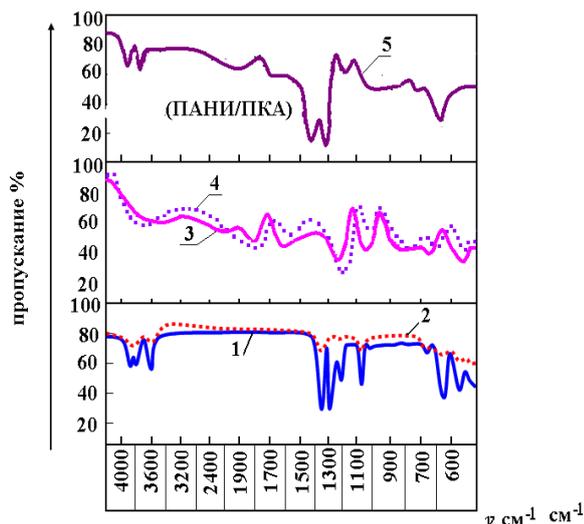
В ИК-спектрах полианилина и поли-орто-толуидина отмечено присутствие симметричных, ассиметричных колебаний аминогруппе $2930-2970$, $3000 \text{ } \nu = \text{см}^{-1}$ и в области поглощения частот от $1650 \text{ } \nu = \text{см}^{-1}$ наблюдается присутствие колебаний ароматического ядра высокой интенсивности, соответствующей полианилину.



1-анилин; 2-полианилин; 3- акриловая кислота; 4-полиакриловая кислота; 5-полимер-полимерный комплекс

Рис.5. ИК- спектры анилина, акриловой кислоты и их производных

Следует отметить, что полученные ИК – спектры полимер-полимерных комплексов полианилинов с поликислотами подтверждает вышеотмеченным механизм взаимосвязывания двух полимеров. В образцах полимер-полимерных комплексов полианилинов с поликапрамидом в частотах 1720-1735, 1700, и 1150 $\gamma=\text{см}^{-1}$ наблюдается валентные колебания карбоксильных группах, в частотах 960- 690 деформационные колебания иминных групп рис.6.



1-анилин; 2- полианилин; 3-капрамид; 4-поликапрамид; 5-полимер-полимерный комплекс - ПАНИ/ПКА

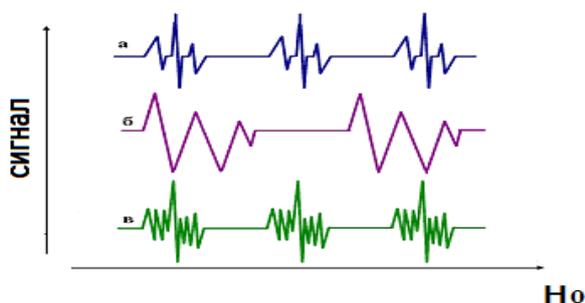
Рис.6. ИК-спектры анилина, капрамида и их производных

В ИК спектре тоже наблюдается разглаживание пиков поглощений карбоксильных и иминных групп. Это связано, прежде всего, с тем, что в

макромолекуле поликаприама имеются карбоксильные и иминные группы, а полианилины тоже имеют аминную, иминную и бензольную хиноидную группы. В результате полимер-полимерной реакции происходит взаимодействие карбоксильных групп каприама с амино-иминными группами, бензольных и хиноидных звеньев в цепи полианилинов. Это способствует некоторому разглаживанию пиков поглощения частот иминных групп поликаприама, пиков поглощения полианилина. Полученные результаты, подтверждают межцепное взаимодействие при образовании полимер-полимерных комплексов полианилинов с поликислотами.

Взаимодействие полианилина с поликислотами были изучены методом электронно-парамагнитного резонанса - ЭПР. В случае взаимодействия полианилина с поликислотами происходит образование полимер-полимерного комплекса, образование спинных аддуктов в значительной мере коррелируется с концентрацией полимер-полимерной композиции, а также с мольной концентрацией исходных реагентов (полианилин:поликислота) (рис.7.).

Изменение линейных амплитудных частот сигналов спинных аддуктов (а) и (б) соответствуют индивидуальным полимерам, в то время как спектр (в) представляет собой наложение сигналов разных полимер-полимерных комплексов полианилина с поликислотами.



а – ПАНИ; б – ПАК; в - ПАНИ/ПАК полимер-полимерная композиция

Рис.7. Зависимость изменения сигналов спинных аддуктов ЭПР реакционного раствора полианилина с полиакриловой кислотой от напряженности магнитного поля

Состав реакционного раствора состоит из макромолекул полианилина и полиакриловой кислоты. ЭПР сигналы спин аддуктов взаимодействующих полимеров и образующих при этом полимер-полимерных композиций отличаются друг от друга в формах сигналов спиновых аддуктов. В сигналах спиновых аддуктов ЭПР полианилина наблюдаются некоторые отличия. В частности, для проявляется три пикообразные формы синглета, распложенные в порядке маленькая – большая – маленькая. Эти синглетные формы симметричны по отношению к осям X и Y.

Из сигналов спиновых аддуктов ЭПР полиакриловой кислоты также легко проявляют три синглетные формы, заметно отличающиеся от синглетных форм сигналов полианилина. Отметим, что синглетные формы полианилина и полиакриловой кислоты являются индивидуально характерными показателями для этих компонентов. Синглетно-сигнальная форма полимер-полимерного комплекса полианилина с полиакриловой кислотой отличается от сигналов компонентов участвующих в процессе взаимодействия.

Допирование полианилина полиитаконовой и толуолсульфокислотой приводит к резкому увеличению R_1 –спин решеточной релаксации молекул диметилформамида. Эти же образцы характеризуются большими значениями ΔH сигнала электронно-парамагнитного резонанса ЭПР. Допирование полианилина с другими поликислотами – полиакриловой, полиметакриловой, и борной кислотой, на скорость спин решеточной релаксации молекул диметилформамида ДМФ существенно не влияют.

Далее замечено, что скорости спин – решеточной релаксации зависят от соотношения полианилин : полиакриловая кислота. Таким образом можно судить по следующему данным: при ПАК : ПАНИ (0,5 :1) $R_1 = 0,74 \text{ с}^{-1}$, при (1:1) $R_1 = 0,77 \text{ с}^{-1}$, при (1,25:1) $R_1 = 0,80 \text{ с}^{-1}$, при (2:1) $R_1 = 1,18 \text{ с}^{-1}$.

При наличии делокализованных парамагнитных центров допирование полианилина полиакриловой и полиметакриловой кислотами обнаруживается при существенно меньшей концентрации парамагнитных центров на цепи полианилина в растворах по сравнению с пленками, что, видимо, связано с рекомбинацией парамагнитных центров на цепи полианилина в растворах. ЭПР характеристики полимер-полимерной композиций на основе полианилина в растворах и пленках приведены в табл. 1.

Таблица 1

ЭПР характеристики полимер-полимерных комплексов на основе полианилина в растворах и пленках

Допант	Растворы полимер-полимерного комплекса			Пленки полимер-полимерного комплекса	
	R , 1/с	S , спин/г	H , эрстед	S , спин/г	H , эрстед
Полиакриловая кислота	0,39	0,068	2,1	8,0	1,5
Полиметакриловая кислота	0,35	0,038	2,1	6,2	1,6
H_3BO_3 борная кислота	0,42	0,7	2,3	7,1	1,9
Диметилформаимид	0,33	0,000	-	-	-
Полианилин	0,33	0,000	-	-	-

Исследований ЯМР показали, что при допировании полианилина полиитаконовой и толуолсульфокислотой на цепи полианилина в составе

полимер-полимерный композиции образуются преимущественно локализованные парамагнитные центры. При увеличении концентрации поликислоты в растворе величина R_1 заметно возрастает, что указывает на увеличение числа локализованных парамагнитных центров.

Результаты проведенных двух серийных ЯМР измерений по исследованию угловой зависимости сигналов протонного резонанса полимер-полимерных комплексов полианилина с поликислотами показывают, что в 8%-ных растворах спектры расщепляется на две линии интенсивности, положение которых сильно зависит от угла ориентации. Для этих образцов было также установлено, что изменение ориентации вызывает смещение резонансной линии примерно на величину 0,6 м.д. При угле ориентации $\varphi = 55^\circ$ положение резонансной линии совпадает с положениями линий в спектрах обоих образцов, измеренных во вращающемся кювете 8%-ные растворы имеют явно выраженную дублетную структуру.

Итак, можно заключить, что наблюдаемая анизотропия является следствием только анизотропии химического сдвига. В ходе протонного обмена изменения ориентации ядерных спинов $-NH-$ групп, которых происходят с такой частотой, что в жидко полимерных растворах прямые диполь-дипольные взаимодействия ядерных спинов полностью усредняются, и каждая $-NH-$ группа в цепи полианилина и полимер-полимерный комплексы представляется как изолированная спиновая система.

Наблюдаемое на рис.8. и 9. возрастание сильнополного резонансного сигнала протонов означает, что ориентирующее внешнее магнитное поле оказывает экранирующее воздействие на все возрастающее число протонов растворителя диметилформамида, и этот эффект заметен сильнее, чем в среде изотропного раствора. В этих растворах отдельные макромолекулы, стабилизируемые силами молекулярного взаимодействия, образуют относительно жесткие спирали, что придает им способность ориентироваться в магнитных и электрических полях.

Таким образом, результаты исследований ЯМР спектров полианилина, поликислот, а также полимер-полимерных композиций показывают, что при взаимодействии полианилина с поликислотами наблюдается образование парамагнитных центров в растворах и пленках полимер-полимерных комплексов полианилина с поликислотами.

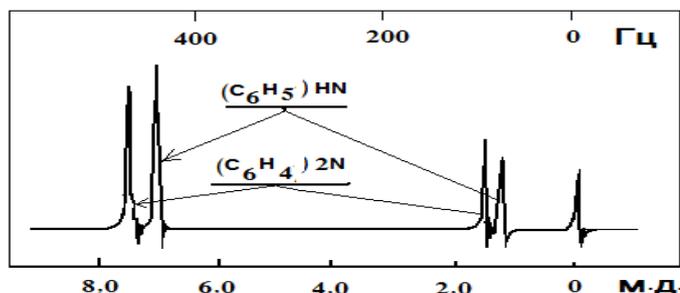


Рис.8. ЯМР - спектр полианилина в растворе диметилформамида при 60 МГц относительно тетраметилсилана

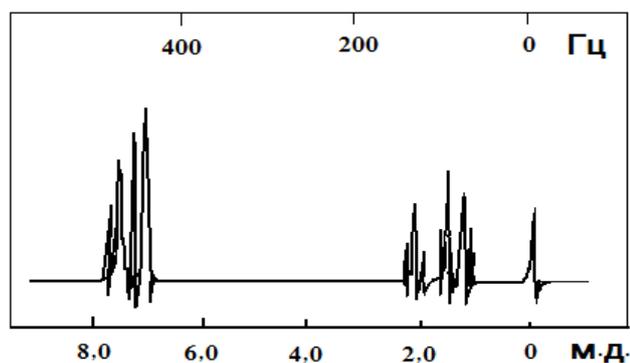
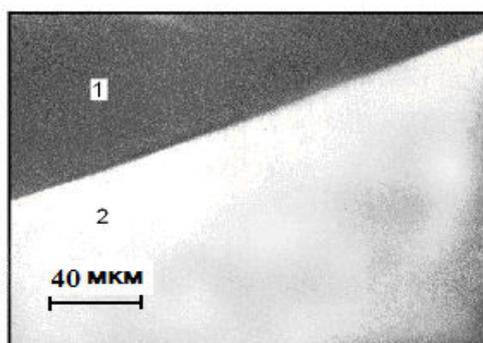


Рис.9. ЯМР - спектр полимер-полимерного комплекса ПАНИ: ПАК в растворе диметилформаида при 60 МГц относительно тетраметилсилана

При сравнении данных протонной магнитной релаксации и электронно-парамагнитного резонанса наблюдается отчетливая корреляция между значениями ΔH допированных образцов полианилина в растворе и величиной R_1 – скоростью спин-решеточной релаксации протонов метильных диметилформаида. ЯМР спектроскопические данные исследований, прежде всего, отчетливо показывают функциональную структуру образующихся полимер-полимерных комплексов полианилина с поликислотами, далее позволяет установить кинетическую сущность взаимодействия полианилина с поликислотами.

Исследование взаимодействия полианилина с гелем поликислотами, а также поверхностные видоизменения полученных образцов полимер-полимерных комплексов полианилина с линейными поликислотами изучали с помощью электронно-сканирующим методом.

Электронно-сканирующие микрофотографии образцов полианилина и полимер-полимерных комплексов были получены на электронном микроскопе ЭRSM-20 N фирмы НИТАСНІ (Япония), с увеличением объектов исследований в 40000 раз. Удобство метода заключается в том, что в интервале каждой 2 часовой выдержки, имели возможность сканировать результаты взаимодействия полианилина с гелем поликислотами. На микрофотографиях можно четко наблюдать начало и завершение реакции взаимодействия полианилина с гелем поликислотами. В реакции полианилина со сшитой полиакриловой кислотой наблюдается изменение границы взаимодействия геля полиакриловой кислоты в зависимости от продолжительности времени (рис.10,11.12.).



1- слой образовавшиеся гелполимер-полимерного образования полианилина с гелем полиакриловой кислотой; 2- гель полиакриловой кислоты

Рис.10. Электронно-сканирующий фотоснимок, химически синтезированного полимер-полимерного продукта полианилина и геля полиакриловой кислоты и ПАК/ПАНИ, после двухчасовой выдержки.

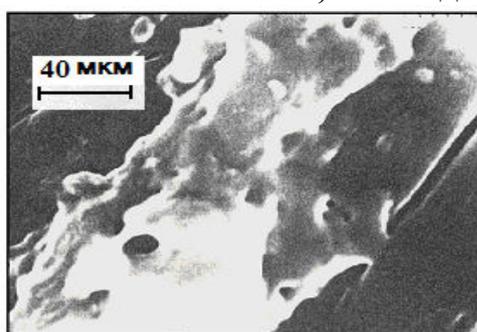


Рис.11. Электронно-сканирующая микрофотография полимер-полимерного комплекса полианилина с гелем полиакриловой кислоты.

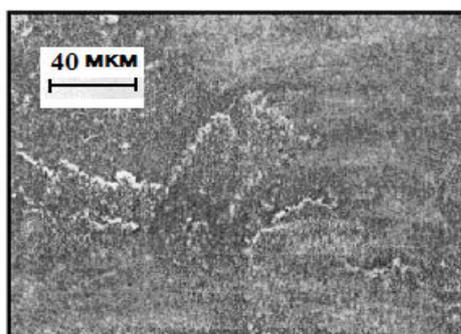


Рис.12. Электронно-сканирующая микрофотография химически синтезированного полимер-полимерного комплекса на основе полианилина с линейной полиакриловой кислотой.

Изучения электронно-сканирующих фотоснимков показывает, что в эластичных полимер-полимерных образованиях полианилина на основе сшитой полиакриловой кислоты, не обнаруживаются существенных надмолекулярных образований. В случае же электрохимического метода синтеза комплекса полианилина на основе линейных поликислот можно видеть фибриллярные структуры на образцов. Это, возможно связано

увеличением сорбционных свойств полимер-полимерных комплексов полианилина с линейными поликислотами. Итак, были установлены различия в морфологических состояниях полимер-полимерных комплексов на основе полианилина с линейными и сшитыми поликислотами связаны как с способом получения полимер-полимерных композиций, так и с наличием сшивок в структуре геля полимерной кислоты.

Разработка композиционных полимерных сорбентов на основе полианилина и технологии их получения

Результаты проведенных комплексных исследований позволили установить характеристическую вязкость образцов синтезированного полианилина, которые отличаются от характеристической вязкости полианилинов полученных химическим методом. Видимо, это связано с большой долей высокомолекулярной фракции полианилина полученной электрохимическим способом. При химическом методе синтеза наблюдается ступенчатый поликонденсационный характер реакции. Чем больше окислителя в реакционной среде, тем больше активных центров, способных к полимеризации, тем выше степень превращения и выше молекулярная масса.

Надо подчеркнуть, что полианилины и полимер-полимерные комплексы, композиционные материалы на их основе отличаются не только кинетикой образования и механизмами допирования, но и твердостью, электропроводящими и адгезивно механическими свойствами.

Полимер-полимерные комплексы и композиции полианилинов с поликислотами полученные электрохимическим способом проявляют высокую электропроводность по сравнению с полимер-полимерными комплексами полианилинов синтезированными химическим методом.

Установлено, что полимер-полимерные сорбенты и гелеполиобразование на основе полимер-полимерных комплексов и композиции полианилинов обладают рядом ценных физико-химических свойств. Способность высокоспецифичной адсорбции, по отношению к большинству кислых газов, даёт возможность применения их в области очистки отходящих газов и сточных вод промышленных предприятий. В отличие от классических минеральных сорбентов полимер-полимерные сорбенты в процессе сорбции, как правило, набухают, т.е. испытывают существенные возмущения, выражающиеся в изменении их объёма и структуры. Эти возмущения тем больше чем больше термодинамическое сродство сорбата к полимер-полимерному композитному сорбенту полианилинов. Полученные данные показывают, что полимер-полимерные сорбенты эффективно улавливают кислые газы, особенно таких компонентов, как HCl, HF, NO, NO₂, SO₂ и др.

Были установлены, что гели полимер-полимерных комплексов и композиции полианилинов способны уменьшать объём при наложении на них электрического поля. Электроконтракция сопровождается отделением определенной части растворителя и иона металла на поверхность геля. Высушенные полимер-полимерные композиции эластичны, способны

удлинятся на 500%. Можно указать, что структура полимер-полимерных комплексов и композиции полианилинов обуславливают чрезвычайно высокую проницаемость по отношению к воде, газам, растворенным низкомолекулярным веществам и низкую - по отношению к микрочастицам.

На основании результатов проведённых комплексных исследований в лабораторных условиях были разработаны рецептуры композиционных полимерных сорбентов на основе полианилина полученного из сульфата анилина- отхода кожеперерабатывающей промышленности и поликислот с добавлением ингредиентов минерального происхождения, а также и технологическая линия для выпуска опытно-производственных партий разработанных композиционных полимерных сорбентов. Состав и количество компонентов для приготовления разработанных композиционных полимерных сорбентов приведены в табл. 2.

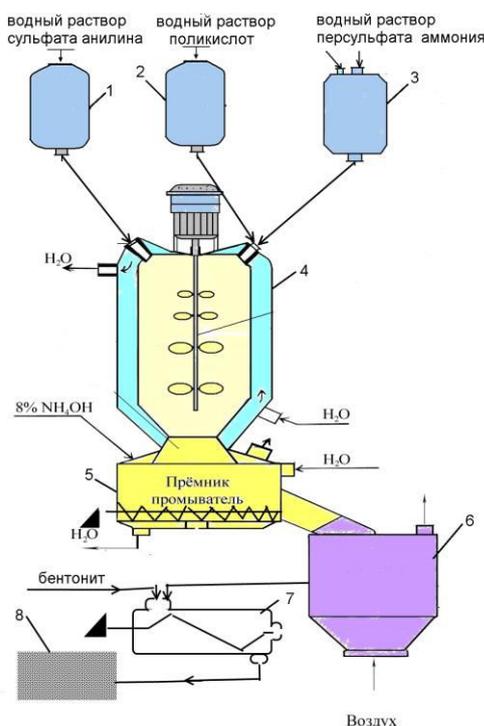
Таблица 2

Состав и количество компонентов композиционного полимерного сорбента

Составляющие	Ед. изм.	Количество	
Сульфат анилина/ полианилин (66%)	литр/кг	146/52	146/52
Полиакриловая кислота (66%)	литр/кг	48/32	-
Поликапрамид ПКА	литр/кг	-	48/32
Бентонит	Кг	0,5	0,5

Принципиальная промышленная схема получения композиционного полимер-полимерного сорбента на основе полианилина и других ингредиентов приведена на рис.13.

Таким образом, можно представить, что основные моменты получения композиционного полимерного сорбента состоит из следующих стадий и режимов: в напорном баке (1) приготавливается 66% -ный водный раствор сульфата анилина. В напорном баке (2) приготавливается 66% -ный водные растворы поликислот. В качестве инициатора используется водный раствор персульфата аммония, который готовится в напорном баке (3). Затем в реактор (4) подается самотеком растворы сульфата анилина и поликислоты в количестве 146 и 48 литр соответственно. При вращающейся мешалке туда же подаётся расчётное количество персульфат аммония порциями в течение 45 минут.



- 1- напорный бак для приготовления раствора сульфата анилина
- 2- напорный бак для приготовления растворов поликислот
- 3- напорный бак для приготовления раствора персульфата аммония
- 4- реактор для получения полимер-полимерного комплекса
- 5- приёмник промыватель полимер-полимерного комплекса
- 6 – сушилка
- 7 - смеситель для получения композиционного сорбента
- 8 – емкость для готовой продукции

Рис.13. Принципиальная промышленная схема получения композиционного полимер-полимерного сорбента на основе полианилина

Температура в реакторе поддерживается в пределах $5-7^{\circ}\text{C}$. С целью достижения полноты завершения реакции образования полианилина из сульфата анилина и взаимодействия его с поликислотами перемешивание содержимого в реакторе (4) продолжается ещё в течение 60 минут. После завершения реакции образования полимер-полимерного комплекса продукт поступает в приёмник промыватель (5) где полимер-полимерный комплекс промывается 8%-ным раствором NH_4OH и обессоленной водой до $\text{pH} = 6,5-8,5$. Затем полимер-полимерный комплекс поступает в сушилку (6) где сушится горячим воздухом до остаточной влажности 1-2% и подаётся в Z-образный смеситель (7) для смешивания с бентонитом. Процесс перемешивания проводится в течение 30-40 минут до образования однородной массы. После чего однородная масса - композиционный полимерный сорбент поступает в ёмкость для готовой продукции (8).

Практические и экономические аспекты использования созданных композиционных сорбентов на основе полианилина для очистки отходящих газов

Разработанная технологическая линия была установлена на ОАО «Навоiazот» и в настоящее время функционирует в полную мощность. По разработанным рецептурам с соблюдением оптимальных технологических режимов выпущены 5 опытно-производственных партий разработанных сорбентов в количестве 400 кг. В производственных условиях проведены их испытания при очистке отходящих газов цеха производства азотной кислоты от NO , NO_2 , SO_2 , HCl , HF Навоийского Электрохимического завода. Проведённые испытания разработанных композиционных сорбентов показали их высокую эффективность, по сравнению с сорбентами, используемыми в настоящее время на этих предприятия, такими как Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в 2-3 раза). Следует отметить, что композиционные полимерные сорбенты легко регенерируются промыванием водой. После такой промывки и сушки, емкость композиционного полимерного сорбента полностью восстанавливается.

Ожидаемый экономический эффект от применения композиционных полимерных сорбентов в ОАО «Навоiazот» рассчитали по следующей формуле:

$$\Sigma \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{кпс}} + \mathcal{E}_{\text{NH}_3} + \mathcal{E}_{\text{HNO}_3} + \mathcal{E}_{\text{кат.}} + \mathcal{E}_m$$

где $\mathcal{E}_{\text{кпс}}$ – экономия за счёт замены Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ композиционным сорбентом; $\mathcal{E}_{\text{NH}_3}$ – годовая сумма экономии аммиака; $\mathcal{E}_{\text{HNO}_3}$ – годовая сумма экономии азотной кислоты; $\mathcal{E}_{\text{кат.}}$ – экономия от сокращения расхода платино-родиевого катализатора; \mathcal{E}_m – годовая экономия завода за счёт снижения расхода магнезита.

Согласно проведенного расчета по указанной формуле ожидаемый экономический эффект по ОАО «Навоiazот» составляет более 1 миллиарда 215 миллион сум в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые научно и практически была обоснована возможность получения полианилина из сульфата анилина, являющегося отходом кожеперерабатывающей промышленности. Установлены реакционные особенности образования полимер-полимерных комплексов из полианилина с использованием полиакриловой кислоты в растворах. Показано влияние химической природы полимерной кислоты, ионной силы раствора и состава растворителя на процесс формирования полимер-полимерных комплексов полианилина и полиакриловой кислоты. Впервые были получены адгезиостойкие, электропроводящие полимер-полимерные комплексы полианилина с поликислотами.

2. Экспериментально установлены области температур дегидрохлорирования полианилина в пределах $50-180^\circ\text{C}$ и деструкции при 325°C . Показана кинетическая зависимость количества тока, протекающего

через таблетку полианилина от времени допирования. Установлено, что с увеличением мольной доли паров хлороводородной кислоты, скорость допирования сильно возрастает, а при высоких концентрациях HCl в жидкой фазе легко происходит равновесие жидкость – пар.

3. Было установлено, что в среде диметилформамида и металл-ионных растворов, в результате взаимодействия гелеполимер-полимерных композиции полианилина со сшитой полиакриловой кислотой, происходит образование полимер-металл – полимерной композиции. Показано, что в результате электроконтракции полимер-полимерного гелеполиобразования происходит разделение растворителя и выход сорбированного иона металла на поверхность геля.

4. Показано, что для получения прочных композиционных материалов полианилина с поликислотами целесообразно использовать химический метод, путем совмещения компонентов в общем растворителе на макромолекулярном уровне, а для получения же электропроводящих материалов с высокой адгезией и твердостью необходимо применять электрохимический способ получения композиций. Показано, что электропроводность и физико-механические свойства полимер-полимерных композиции целенаправленно можно регулировать, меняя соотношение электропроводящего полианилина и связующего поликаприда.

5. Установлено, что при допировании полианилина с низкомолекулярными и полимерными кислотами как в растворах, так и в материалах образуются парамагнитные центры, которые способствуют углублению их взаимодействия. Для растворов с диметилформамидом выявлена корреляция между концентрацией парамагнитных центров и шириной сигнала электронно-парамагнитного резонанса ЭПР. При допировании полианилина полиакриловой и толуолсульфо кислотой в цепи полианилина в составе полимер-полимерной композиции образуются преимущественно локализованные парамагнитные центры. Показано, что при увеличении концентрации поликислоты в растворе, величина R_1 – скорости спин-решеточной релаксации возрастает, что свидетельствует о росте концентрации локализованных парамагнитных центров на цепях макромолекул полианилина.

6. Разработаны рецептуры композиционных полимерных сорбентов на основе полианилина полученного из сульфата анилина отхода кожеперерабатывающей промышленности и поликислот с добавлением ингредиентов минерального происхождения, обладающие не растворимостью в известных растворителях, тугоплавкостью, способностью проводить электрический ток, устойчивостью к воздействиям воды и влаги, высокоспецифичной адсорбцией ко многим кислым газам, прозрачностью в набухом состоянии и сорбционной селективностью к газам.

7. Разработана технология производства композиционных полимерных сорбентов на основе полианилина, полиакриловой кислоты, поликаприда и бентонита, эффективных применяемых для очистки отходящих газов и сточных вод с целью охраны окружающей среды. Производственные

испытания показали, что указанные композиционные сорбенты имеют повышенную сорбционную способность по сравнению с используемыми на производстве ОАО «Навоiazот» Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

8. Разработаны опытно-промышленный регламент, технические условия и стандарт предприятия на созданную продукцию. Установлено, что при использовании разработанных композиционных полимерных сорбентов при очистке отходящих газов от таких включений как NO , NO_2 , SO_3 , HCl , HF , которые сильно загрязняют окружающую атмосферу, только на ОАО «Навоiazот» ожидаемый экономический и экологический эффект составляет более 1 миллиарда 215 миллион сум в год.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Набиев А.А., Аскарлов М.А., Кабанов В.А., Ёриев О.М., Каримова Д.А., Суярова Х.Х. Полимерные электропроводящие комплексы и композиционные материалы на их основе // IX Конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов: Тез. докл. конф. 6-8 апреля 2005.– Владивосток, 2005. – С.213-217.

2. Каримова Д.А. Интерполимеркомплекслар ёрдамида саноат чиқиндиларини тозалаш // Ўзбекистон республикаси биологик хилма-хиллигининг экологик муаммолари: Республика илмий-амалий конференция материаллари. – Навоий, 2006. – Б.224.

3. Каримова Д.А. Интерполимеркомплексларнинг синтези ва уларнинг кўлланиш соҳалари тўғрисида // XXI илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Навоий: НавДПИ, 2006. – Б.277-279.

4. Каримова Д.А. Исследования свойств интерполимерных комплексов и композиционных материалов на их основе // Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2006. - № 1. – С.66-68.

5. Каримова Д.А. Саноат чиқиндиларини тозалашда интерполимеркомплекс (ИПК) моддаларнинг ўрни // Ўзбекистон кончилик хабарномаси. - Навоий, 2006. - № 2. – С.94-98.

6. Набиев А.Н., Каримова Д.А. Способы получения интерполимерных комплексов и композиционных материалов на их основе // Vuxoro davlat universiteti ilmiy axboroti. - Vuxoro, 2006. - № 4. – С.92-95.

7. Набиев А.Н., Каримова Д.А. Интерполимерные комплексы полиароматических аминов со сшитой полиакриловой кислотой // Материалы Республиконской научно-технической конференции. - Москва-Навоий: «ISTIQLOL», 2007. – С.199-200.

8. Каримова Д.А. Interpolimer komplekslar va ularning ekologik ahamiyati // Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига ва келажига: Республика илмий конференция материаллари. – Тошкент: УзМУ, 2007. – Б.13-19.

9. Патент РУз № IAP2009 0098. Способ получения интерполимерных сорбентов полианилинов / Ёриев О.М., Набиев А.Н., Каримова Д.А., Разиков К.Х., Фозилов С.Ф., Мавлонов Б. // Расмий ахборотнома. - 2009. – № 11.

10. Патент РУз №IAP2009 0177. Способ очистки промышленной воды на основе гелинтерполимерных материалов полианилинов / Ёриев О.М., Набиев А.Н., Каримова Д.А., Разиков К.Х., Фозилов С.Ф., Мавлонов Б. // Расмий ахборотнома. - 2009. – № 11.

11. Набиев А.Н., Каримова Д.А., Ёриев О.М., Ниёзов Л.Н., Мухсинова М.И. Гельинтерполимерные композиционные материалы полианилинов со сшитыми поликислотами // Композиционные материалы. - Ташкент, 2009. - №2. - С.46-48.

12. Набиев А., Фозилов С., О.М.Ёриев, Каримова Д.А., Ниёзов Л. Вольтамперометрический метод исследования процесса образования интерполимерных соединений полианилинов с поликислотами // Композиционные материалы. - Ташкент, 2009. - №3. - С.25-27.

13. Набиев А.Н., Фозилов С., Ёриев О.М., Каримова Д.А., Ниёзов Л.Н. Исследование полианилинов и интерполимерных соединений на их основе методом УФ-спектроскопии // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2009. - №6. – С.32-34.

14. Набиев А.Н., Каримова Д.А., Ёриев О.М., Ниёзов Л.Н. Интерполимерные комплексы и композиции полианилинов в качестве сорбентов для очистки отходящих газов промышленных предприятий // Материалы Республиканской научно-технической конференции: - Ташкент: Технология переработки местного сырья и продуктов, 2009. – С.55-56.

15. Каримова Д.А., Набиев А.Н., Ёриев О.М., Ниёзов Л.Н., Хотамов А. Изучение свойств интерполимерных комплексов и композиций полианилинов с поликислотами //Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров: Тез. докл. Респ. науч. практ. конф. 9-10 ноября 2009. - Ташкент, 2009. – С.162-164.

16. Набиев А.Н., Аскарров М.А., Ёриев О.М., Каримова Д.А. Исследование процесса образования фрактально-структурных интерполимерных соединений полианилина с поликислотами // Горный вестник Узбекистана. - Навои, 2009. - № 4. – С.80-82.

17. Ёриев О.М., Набиев А.Н., Каримова Д.А. Об использовании гелинтерполимерных материалов полианилинов в целях обеззараживания сточных вод предприятий // Горный вестник Узбекистана. - Навои, 2010. - № 1. – С.117-118.

Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Каримова Дилором Амоновнанинг 02.00.16-Композицион материаллар кимёси ва технологияси ихтисослиги бўйича «Чиқинди газларни тозалаш учун полианилин асосида композицион сорбентлар ва уларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч (энг мухим) сўзлар: полианилин, полиакрил кислота, композицион сорбент, оптик спектроскопия, протонланиш даражаси, электр ўтказувчанлик, сорбцияланиш, электроконтракцияланиш, дегидрохлорланиш.

Тадқиқот объектлари: териға ишлов бериш саноати чиқиндиси сульфат анилин, ушбу чиқиндидан олинган полианилин, поликапрамид, кучсиз поликислоталар, ишлаб чиқариш чиқиндилари ва республикамизнинг Нурута тоғ тизмаларида учрайдиган бентонитлар.

Ишнинг мақсади: полианилиннинг поликислоталар билан таъсирлашиш жараёни қонуниятларини ўрганиш, улар асосида самарали композицион полимер сорбентларнинг янги таркибини ва олиш технологиясини яратиш ҳамда физик-кимёвий ва эксплуатация хоссаларини ўрганиш.

Тадқиқот методлари: оптик, УБ, ИҚ, ЯМР, ЭПР-спектроскопия, вискозиметрия, потенциометрия, термогравиметрик усул, электрон микроскоп, электр ўтказувчанлик.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:

- илк бор персульфат аммоний инициатори таъсирида, 5-7⁰ С ҳароратда терини қайта ишлаш саноати чиқиндиси - сульфат анилиндан полианилин олинди;

- биринчи марта полианилиннинг дегидрохлорланиш фаоллик энергияси (26,4 кЖ/моль) ва полианилиннинг поликислоталар билан полимер - полимер комплекслари ҳосил бўлиши ўрганилди;

- полианилиннинг тикилган полиакрил кислота билан полимер-полимер комплекс ҳосил қилиш тезлиги полианилиннинг молекуляр оғирлиги ва ион кучига боғлиқ эканлиги аниқланди. Полимер-полимер гидрогелини қимматбаҳо ва оғир металлларнинг сувли эритмаларига туширганимизда учламчи металл комплекс ҳосил қилган ҳолда металлларни сорбциялаш хусусияти аниқланди;

- терини қайта ишлаш саноати чиқиндиси - сульфат анилиндан олинган полианилин ва унинг поликислоталар билан ҳосил қилган комплексларининг структураси ва хоссалари комплекс равишда УБ, ИҚ, ЯМР, ЭПР-спектроскопия, потенциометрия, электрон – нусха кўчирувчи микроскоп тадқиқот усулларида ўрганилганда полимер-полимер комплекслар полианилин занжиридаги азот атомларининг протонланиши ва водород боғлар ҳисобига ҳосил бўлиши аниқланди, улар асосида саноат корхоналари

чиқинди газларини тозалаш учун янги таркибдаги композицион полимер сорбенти яратилди.

Амалий аҳамияти: олинган композицион полимер сорбентларни қўлланилиши учун синов қурилмалари тайёрланди ва чиқинди газларни тозалашда синаб кўрилди. Яратилган композицион полимер сорбентлар “Навоийазот” ОАЖ нитрат кислота ишлаб чиқариш цехида чиқинди газларни тозалашда қўлланилганда платина – родий катализаторининг тежалиши, уларнинг қўлланилиши натижасида чиқинди газларни тозалашда юқори иқтисодий самарадорликка эришиш ва тоза экологик муҳит яратиш мумкинлиги аниқланди.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: полианилин ва полиакрил кислота асосида олинган композицион сорбентлар «Навоиазот» ОАЖ нинг кучсиз азот кислота ишлаб чиқариш цехида ҳамда Навоий Электрокимё заводида синовдан ўтказилди. Биргина “Навоиазот” ОАЖ да композицион сорбентнинг қўлланилиши натижасида бир йилда кутилаётган иқтисодий самарадорлик 1215230 минг сумни ташкил этади (2007 й.).

Қўлланиш (фойдаланиш) соҳаси: «Ўзкимёсаноат» МХК ва Табиатни муҳофаза қилиш давлат қўмитаси корхоналарида атроф - муҳитни чиқинди газлардан ҳамда оқава сувлардаги зарарли моддалардан тозалаш учун қўлланилади.

РЕЗЮМЕ

диссертации Каримовой Д.А. на тему: «Разработка композиционных сорбентов на основе полианилина для очистки отходящих газов и технологии их получения» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.16 – Химия и технология композиционных материалов

Ключевые слова: полианилин, полиакриловая кислоты, композиционный сорбент, оптическая спектроскопия, степень протонирование, электропроводность, сорбция, электроконтракция.

Объекты исследования: объектами исследования были: сульфат анилина (отход кожеперерабатывающей промышленности), полианилины из этого отхода, поликапрамид, слабые поликислоты и бентониты горного происхождения Нуратинского хребта республики.

Цель исследования: изучение закономерностей процессавзаимодействия полианилинов и поликислот, разработка эффективных составов и технологии получения новых композиционных полимерных сорбентов, изучение их физико-химических и эксплуатационных свойств.

Методы исследования: методы оптической, ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии, ядерно–магнитным резонансным, электронно-парамагнитным резонансным, гельпроникающей хроматографией, вискозиметрическим, потенциометрическим титрованием, термогравиметрическими, электронно–сканирующей микроскопии.

Полученные результаты и их новизна:

-впервые установлена закономерность образования полианилина из сульфата анилина, являющегося отходом кожеперерабатывающей промышленности, под воздействием инициатора персульфата аммония при температуре реакционной среды 5-7⁰С;

-впервые установлена энергии активации реакции дегидрохлорирования допирования полианилина и полимер-полимерных комплексов полианилина с поликислотами. Выявлены кинетические зависимости количества тока, протекающего через таблетку полианилина от времени допирования. Используя уравнения С. Аррениуса впервые определена энергия активации процесса дегидрохлорирования полианилина, которая составляет 26,4 кДж/моль;

-установлено влияние ионной силы и молекулярной массы полианилина на скорость образования полимер-полимерных комплексов со сшитой полиакриловой кислотой. Продукты таких полимер-полимерных реакций способны набухать в воде и эффективно сорбировать ионы из водных растворов. При погружении полимер-полимерного гидрогеля в водный раствор благородных и тяжелых металлов, протекает эффективная сорбция ионов этих металлов с образованием тройного полимер-металлического комплекса;

-проведением комплексных исследований физико-химических свойств и структур полианилина из сульфата анилина, являющегося отходом кожеперерабатывающей промышленности, и их комплексов с поликислотами методами УФ, ИК, ЯМР, ЭПР – спектроскопии, потенциометрии, электронно-сканирующей микроскопии установлены закономерности взаимодействия и образования полимер-полимерных комплексов за счёт протонирования атомов азота в цепи полианилина и образования водородных связей между макромолекулами полианилина и поликислот, создания эффективных композиционных полимерных сорбентов на их основе для очистки отходящих газов промышленных предприятий.

Практическая значимость: для применения полученных композиционных сорбентов разработана и изготовлена опытная установка насадочных микроаккумуляторов для очистки отходящих вредных газов и проведены опытные их испытания. Применение разработанных композиционных полимерных сорбентов для очистки газов в цехе производства азотной кислоты на ОАО «Навоiazот» привели к упрощению технологического процесса очистки отходящих газов и экономии платино-родиевого катализатора.

Степень внедрения и экономическая эффективность: испытания полимер-полимерных сорбентов разработанных на основе полимер-полимерных комплексов проведённые на Навоийском Электрохимическом заводе и ОАО «Навоiazот» показали высокую экономическую и экологическую эффективность при очистке отходящих газов и сточных вод от вредных примесей. На одном ОАО «Навоiazот» от внедрения

разработанных сорбентов ожидаемый экономический эффект составляет более 1200000 тысячи сумов в год (2007г.).

Область применения: предприятия НХК «Узкимёсаноат», Гос.комитета по охране окружающей среды, очистка отходящих газов и сточных вод от вредных для окружающей среды газов и примесей.

RESUME

Thesis of D.A. Karimova on the scientific degree competition of the candidate of chemical sciences on a speciality - 02.00.16 "Chemistry and technology of composite materials" on theme: "Development composite sorbent on the basis of polyanilines for clearing departing gases and technology of their reception"

Key words: polyaniline, polyacriline of acid, optical spectrum, beaten degree electrical conductivity, sorbsions and electrical contrast.

Subjects of research: the objects of research chose sulfate of aniline a waste leather process industries received of polyaniline from this withdrawal (waste), polyacapramid, weak polyacids and bentonets of Nurata mountain range of our Republic.

Purpose of work: the purpose dissertation work is the research of physico-chemical properties, revealing of mechanisms both laws of interaction polyanilines and polyacids, on their basis to develop of effective structures and technology of reception new composite polymeric sorbents, study of their physico-chemical and operational properties and to develop the recommendations till their industrial application.

Methods of research: study kinetic dope ration of polyaniline of formation (education) of polymer-polymeric complexes with use of polyacids and polymeric composition on their basis. Research of physico-chemical properties were carried out optical, ultra-violet, infra-red spectrum, nucleus-magnetic resonant, electro-paramagnet resonant, gilpronic khronomotograph, rayon, potensial thitrovan, thermogravimetre, electrical-scanning to methods.

The results obtained and their novelty:

-law of formation (education) of polyaniline from sulfate of aniline being a withdrawal (waste) leather process of an industry under influence of the initiator persulfate ammonium for the first time is established at temperature of reactionary environment (Wednesday) 5-7;

-for the time established energy of activation of reaction dehydrochloric dope ration of polyaniline and polymer of polymeric complete sets polyaniline with polyacids. Are revealed kinetical of dependence of quantity (amount) of current proceeding though a tablet of polyaniline from time dope ration. Using the equations With. Arrenius energy of activation of process dehydrochloric of polyaniline which for the first time is determined, makes 26,4 kDj/mol;

-the influence ion of force and molecular weight of half-aniline on speed of formation (education) of polymer-polymeric complexes with made polyacriline by acid established. The products are capable such polymer-polymeric reaction swell in water and effectively sort ions from water solutions. At immersing polymer-

polymeric hydrogels in water solution of heavy metals, proceeds effective sorption of ions of these metals with education of a metal complex;

-the realization of complex researches of physico-chemical properties and structures of polyaniline from sulfate of aniline being a waste leather process of an industry and their complexes with polyacids. UV, IR, YMR, EPR- spectrum, potential metric, electron scanning by microscopic methods establishes laws of interaction and formation (education) of polymer-polymeric complexes for account of atoms of nitrogen in circuit of polyaniline and formation (education) of hydrogen communications (connections) between macromolecules of polyaniline both polyacids and creation of effective composite polymeric sorbents on their basis for clearing of departing gases in the industrial enterprise.

Practical value: for application created and received composite sorbents is developed and the skilled installation of micro-cummulation for clearing of departing harmful gases is made and their skilled tests are carried out (spent). Application of developed composite polymeric sorbents for clearing of gases in the shop of manufacture of nitric acid in OAO "Navoi Nitrogen" has resulted in improvement of technological process of clearing of departing gases and economy of platinum-palladium of the catalyst.

Degree of embed and economic effectivity: the tests of polymer-polymeric sorbents developed on the basis of polymer-polymeric complexes carried out (spent) in Navoiyscom an Electrochemical factory and OAO "Navoiazot" have shown high economic and waste water from harmful impurity. On the OAO "Navoi Nitrogen" from introduction of developed sorbents the expected economic benefit makes more than 1215230 t sums per one year 2007.

Field of application: the enterprises NKK "UZ.chim.industry", state committee on protection of environment (Wednesdays) clearing of departing gases and source of from gases, harmful to an environment and impurity.

соискатель