

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

ГУЛИСТОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

“УМУМИЙ КИМЁ ВА КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ” КАФЕДРАСИ

ТОШТУРДИЕВ ФАРХОД ЁРКИН ЎГЛИНИНГ

5440400 - Кимё таълим йуналиши буйича бакалавр даражасини олиш учун
**“Полиакрилонитрил толасининг гексаметилендиамин билан кимёвий
модификацияси” мавзусидаги**

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

Илмий рахбар: к. ўк. Ш.К.Тошбоева

Гулистон - 2014

MUNDARIJA

	Kirish	3
	Adabiyotlar tahlili	5
I BOB	Poliakrilonitril va uning hosilalarining kimyoviy o'zgarishlari	5
1.1.	Poliakrilonitrilning olinishi va xossalari	5
1.2.	Poliakrilonitrilli tolalar	10
1.3.	PAN asosidagi ionalmashuvchi tolalarning kimyoviy modifikatsiyasi	14
II BOB	Olingan natijalar va ularning muhokamasi	23
2.1.	Nitron poliakril tolasining diaminlar bilan kimyoviy modifikatsiyasi	23
2.2.	Poliakrilonitril tolasining geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi	26
2.2.1.	Nitronning suvli muhitda geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi	26
2.2.2.	Poliakrilonitril tolasining butanol ishtirokida geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi	33
III	Tajriba qismi	37
3.1.	Ishlatilgan reaktivlarning tavsifi	37
3.2.	Nitron tolasining kimyoviy o'zgarishlarini amalga oshirish metodikasi	39
IV	Xulosalar	42
V	Adabiyotlar ro'yxati	43

KIRISH

Mavzuning dolzarbligi. Hozirgi vaqtda sintetik kimyoviy tolalarni kimyo, yengil va to'qimachilik sanoatida ishlab chiqarish va qo'llash muhim o'rin tutadi. Sanoatning turli sohalarida, qishloq xo'jaligida hamda tibbiy va ekologik muammolarni hal qilishda qo'llaniladigan tolasimon materiallarning yangi turlari yaratilmoqda. Ular kimyo sanoatining texnologik jarayonlarida, ayniqsa, havo va oqava suvlarni zararli chiqindilardan tozalabgina qolmay, balki ular tarkibidagi qimmatli mahsulotlarni ajratib olishda keng foydalaniladi. Bunday istiqbolli kimyoviy tolalarning eng muhimlari ionalmashuvchi tolasimon materiallardir.

Shuning uchun keyingi yillarda ionalmashinish va kompleks hosil qilish reaksiyalarida polimeranalogik o'zgarishlar usullari bilan olinadigan polimer tolasimon sorbentlar ishlatila boshlandi. Bunday sorbentlar sirasiga ionalmashuvchi tola va to'qimalar kirib, ular birinchidan, yuqori samarali sorbsiyalanish va ikkinchidan, ularning zanjirlari tarkibidagi reaksiya qobiliyatli funktsional guruhlar turli kimyoviy o'zgarishlarga oson uchrash xususiyatiga ega.

Ionalmashuvchi tolalarni sifat jihatdan granulali smolalarning yangi modifikatsiyasi deb qarash mumkin. Granulali ionitlarga nisbatan ionalmashuvchi tolalar yuqoriroq sorbsiyalovchi (yutuvchi) sirtga ega. Bundan tashqari ular to'rsimon polimerlardan tashkil topgan sintetik ionitlardan farq qilib, chiziqli makromolekulalardan tashkil topganligi uchun yaxshiroq bo'kish qobiliyatini namoyon qiladi va bunday moddalarni sintez qilish dolzarb muammo hisoblanadi.

Mavzuning dolzarbligidan kelib chiqib, bitiruv malakaviy ishning maqsad va vazifalari belgilab olindi.

Bitiruv malakaviy ishning maqsadi va vazifalari: Nitron tolasining organik aminlar, xususan geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi asosida kompleks hosil qilish xususiyatiga ega bo'lgan yangi tolasimon sorbentlarni sintez qilishni maqsad qilib qo'ydik.

Poliakrilonitril hamda geksametilendiamin orasidagi kimyoviy o'zgarishlarga moddalar kontsentratsiyasi reaksiyaning davomiyligi va harorat kabi turli omillarning ta'sirini o'rganish, olingan yangi polimer tolalar-ionitlarning statik almashuv sig'imi aniqlash bitiruv malakaviy ishning vazifasini tashkil qiladi.

Bitiruv malakaviy ishning ilmiy va amaliy ahamiyati. Nitron tolasining turli muhitlarda etilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi asosidagi modifikatsiyalangan yangi polimer tolalar-sorbent ionitlar yuqori solishtirma sirtga ega bo'lganligi tufayli havo va suvli muhitdagi toksik (zaharli) moddalarning eng kam miqdorida ham katta tezlikdagi sorbsion va desorbsion jarayonlarni o'tkazish imkonini

beradi.

Bitiruv malakaviy ishi kirish qismi, adabiyotlar sharhi, olingan natijalar muhokamasi, eksperimental qism, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat bo'ladi.

ADABIYOTLAR TAHLILI

I BOB. Poliakrilonitril va uning hosilalarining kimyoviy o'zgarishlari

1.1. Poliakrilonitrilning olinishi va xossalari

Atrof-muhit va zararli ishlab chiqarish korxonalarida ishlovchi insonlarning sog'ligini himoyalashda hamda ayniqsa qimmatli elementlarni tutib qolishda ishlatiladigan tolasimon xemosorbtsion materiallar nafaqat ijobiy sorbtsion xossalarga, balki ishqor va kislotalarga (chunki kislotalar xemosorbentlarni regeneratsiyalaydi) ta'siriga nisbatan kimyoviy barqaror, kerakli mexanik mustahkamlik va elastiklikka ega bo'lishi lozim. Chunki bu xossalari ularni to'qimachilik buyumlarigacha qayta ishlashda va tolasimon hamda xemosorbtsion materiallarga xos fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarini ta'minlaydi. [1,2,5,12,17].

Bunday materiallar reaksiya qobiliyatli funktsional polimerlardan olinadi. Bu polimerlar sirasiga tolasimon ionitlar kirib, ular keng miqyosdagi ilmiy amaliy masalalarni hal qilishda foydalaniladi. Ayniqsa, ionitlar ishtirokida ekologik muammolarni hal qilishda, xususan, ichimlik va oqava suvlarini zararli metall ionlaridan tozalash dolzarb muammolardan biridir [1,5,12,14].

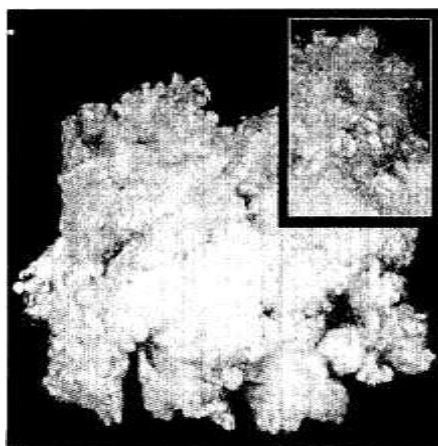
Shuning uchun keyingi yillarda xalq xo'jaligida ionalmashinish va kompleks hosil qilish reaksiyalarida polimeranalogik o'zgarishlar usullari bilan olinadigan tolasimon sorbentlar ishlatila boshlandi. Bu jarayonlarda tolasimon sorbentlarni qo'llash sorbtsiyalanuvchi moddalar kontsentratsiyasi juda kichik va yuqori ionalmashinish kinetikasi talab etilgan hollarda ko'pgina tadqiqotlar olib borilgan. Tadqiqot natijalarini amaliyotga tadbiiq etish borasida turli soha mutaxassislari bilan hamkorlikda *poliakrilonitril* asosida yangi ionalmashinish tolalari olinmoqda [12].

Poliakrilonitril (PAN) sanoatda akrilonitril - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ ni polimerlash natijasida hosil bo'ladi.

Akrilonitril — o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik, 83°C da muzlaydi va $77,3^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Zichligi $0,8060\text{ g/sm}^3$. Toza akrilonitril (AN) juda barqaror, hatto kislorod ishtirokida ham $150\text{—}200^\circ\text{C}$ da polimerlanmaydi.

Amalda AN eritmada, emulsiyada va ba'zan massada polimerlanadi. AN ning benzol, toluol kabi organik erituvchilardagi eritmasiga benzoil peroksid qo'shib, $90\text{—}100^\circ\text{S}$ atrofida qizdirilsa, u juda tez polimerlanadi. AN ning suvdagi emulsiyasi ham benzoil peroksid ishtirokida 50°C atrofida qizdirilganda poliakrilonitril hosil qilinadi. AN peroksidlar ishtirokida $70\text{—}100^\circ\text{C}$ atrofida massada ham juda tez polimerlanadi. Reaksiyaga olingan initsiator miqdori 1 % dan ortiq bo'lsa, polimerlanish portlash bilan borishi ham mumkin.

Poliakrilonitril - oq, qattiq polimer. Uning molekulyar massasi 80000 bilan 250000 oralig'ida bo'ladi. Zichligi $1,14\text{—}1,15\text{ g/sm}^3$. Shishalanish harorati $85\text{—}90^\circ\text{C}$, parchalanish harorati $200\text{—}250^\circ\text{C}$. PAN chiziqli polimer ko'rinishga ega.

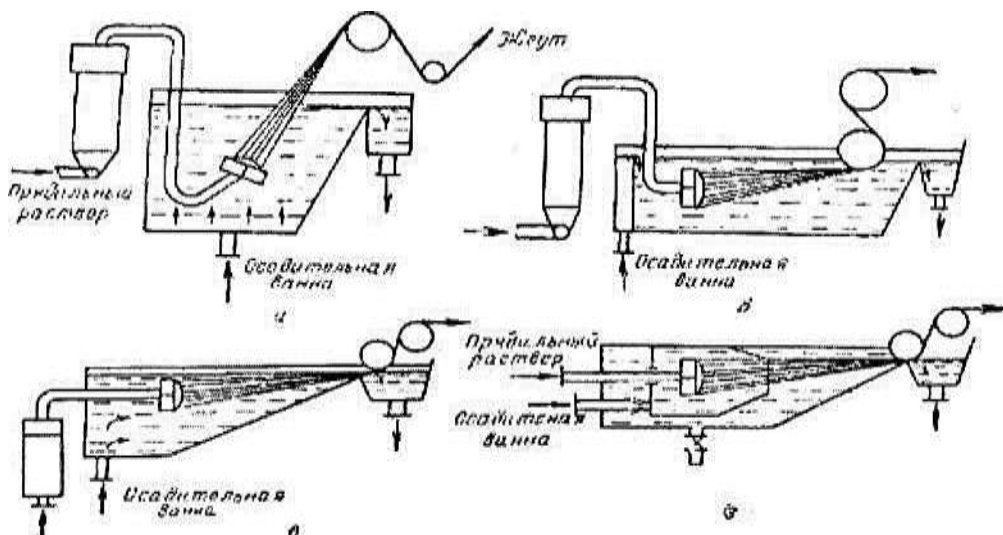


Nitril guruhlarinig mavjudligi, PAN ni baland haroratda (120°C ga yaqin) shishalanishi molekulalararo nisbatan kuchli ta'sirini ta'minlaydi. Shishalanish haroratini pasaytirish uchun ko'pincha PAN sopolimerlari boshqa monomerlar bilan (10%gacha metilakrilat yoki vinilasetat) birga ishlatiladi. Shishalantirishda haroratning pasaytirilishi qaynab turgan suvda tolalarni tortish imkonini beradi.

Bu polimer qutbsiz (uglevodorodlar) va qutbli (spirt) erituvchilarda erimaydi. Faqat qutbli aproton eritmalar (dimetilformamid, dimetilsulfooksid) kabi erituvchilarda hamda yuqori ion kuchiga ega bo'lgan elektrolitlar - kuchli kislotalarning suvli eritmaları, rux xlorid, litiy bromid, natriy rodanid kabi tuzlaming konsentrlangan eritmaları (50-70% li) da eriydi. PAN oddiy sharoitda amorf va shishasimon, qizdirilganda ham yuqori elastik holatga o'tmaydi. Chunki poliakrilonitrilning yumshash harorati parchalanish haroratidan ancha yuqori. U $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ atrofida parchalanib, turli gaz moddalar hosil qiladi.

PAN sanoatda akrilonitril (AN) ni gomogen (elektrolitlarning suvli eritmalarida) va geterogen (suvli emulsiyalarida) radikal polimerlab olinadi.

Gomogen polimerlanishda erituvchi sifatida rux xlorid yoki natriy rodanidning suvli eritmaları ishlatiladi, polimerlanish initsiatori sifatida 2,2- azobis-izobutironitril ishlatiladi. Jarayon tezligi eritmaga bog'liq: agar rux xloridning suvli eritmasida sintez vaqti 1-1,5 soatni tashkil qilsa, dimetilformamidida esa 12-18 soatni tashkil etadi.



Eritmalar zanjirning uzilishiga olib keladigan aralashmalardan tozalangan bo'lishi kerak. Jarayon monomerni 50-70% gacha o'zgarish darajasiga olib borilib, ta'sirlashmagan akrilonitril reaksion aralashmadan chiqarib tashlanadi, bunda kompozitsion xilma-xil, ya'ni turli molekulyar massali polimerlar taqsimlanadi.

Gomogen polimerlanishning ustuvorligi polimer tolalarini shakllantirish uchun olingan PAN eritmasidan bevosita foydalanish mumkinligidan iborat.

Geterogen polimerlanish hodisasida dastlabki reaksiyon aralashma sifatida tarkibida 12-25% monomer mavjud bo'lgan akrilonitrilning suvli emulsiyasi ishlatiladi, polimerlash initsiatori bo'lib ammoniy persulfat xizmat qiladi. Jarayonning monomerlari suvda erimaydigan suspenziyali polimerlanishdan farqli xususiyati shundaki, AN ning suvda (7% li) eruvchanligidir. Bu esa suvda eriydigan initsiator ishtirokida polimerlash nafaqat monomer tomchilari ustki qismida, balki suvli eritmada ham borishiga olib keladi. Geterogen polimerlanish 20% - konversiya darajasigacha tezlashishga va keng intervalda molekulyar massaviy taqsimlangan polimerlarning shakllanishiga olib keladi. Polimerlanishni AN ning 60-80% li konversiyasi darajasida yakunlanadi, undan keyin polimer suspenziyadan ajratilib, yuviladi va quritiladi.

Geterogen polimerlanishda o'rtachadan yuqoriroq molekulyar massali polimer hosil bo'ladi, bunda somonomerlarning AN da erishi (gomogen sharoitda erimaydi) evaziga tarkibi keng oraliqda o'zgaradi.

Ma'lumki, karbozanjirli polimerlarda asosiy zanjir faqat uglerod atomlaridan iborat bo'lsada, makromolekula to'yinmagan bog'lar va turlifunksional guruhlarining mavjudligi va ulaming fazoda o'zaro joylashishiga qarab, turli mexanik, fizik-kimyoviy va kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Chunki makromolekula tarkibidagi elementar zvenolar va atomlar o'zaro ta'sirlashish, qisman ozod harakat qilish, turli izomerlar shakliga o'tish, optik aktivlik kabi o'zlarining dastlabki xususiyatlarini saqlab qoladilar [5].

Makromolekula tarkibidagi qutbli (polyar) guruhlar dipol momentiga ega bo'lib, makromolekulalararo Van-der-Vaals kuchlarigina emas, balki dipollar ta'siri ham paydo bo'ladi. Natijada polivinilxlorid, polivinilidenxlorid, polivinilspirt, polivinilmetilmetakrilat, poliakrolein kabi polimerlarning makromolekulalari zichroq joylashadilar va ulaming mustahkamligi, kristallanish va shishalanish harorati, elastiklik moduli ancha ortib, deformatsiyalanish qobiliyati kamayadi. Chunki polimerning tuzilishi va barcha xossalari makromolekula zanjirining tuzilishi va o'zaro joylashish zichligi bilan chambarchas bog'liq bo'lib, zveno tarkibida qutbli guruhlarining paydo bo'lishi natijasida ulaming joylashish zichligi ortadi. Natijada polimer qattiq va mo'rt bo'lib qoladi.

Elementar zvenosida qutbli guruhlar juda ko'p bo'lgan poliakrilonitril, polivinilidenxlorid, pditetraftoretillen kabi polimerlar hatto juda yuqori haroratlarda ham suyuqlanmay, to'g'ri-to'g'ri parchalanib ketadi.

Agar makromolekula tarkibidagi qutbli guruhlar qisman kamaytirilsa yoki dipollarning o'zaro ta'sir etishiga to'sqinlik qilinsa, polimer yumshaydi. Buning uchun sopolimerlanish jarayoni amalga oshiriladi. Bu mulohazani tasdiqlash uchun misol tariqasida metillangan poliakrilonitrilni olamiz. Sian guruhnnig zanjirdagi ta'sirini pasaytirish uchun tarkibidagi vodorod atomlarmi metil guruhga almashtirish zarur. Natijada makromolekulalarda dipollarning o'zaro ta'siri kamayadi va polimer poliakrilonitril kabi qattiq va mo'rt emas, balki yumshoq, 115°C atrofida suyuqlanuvchi va ko'p suyuqliklarda oson eriydigan bo'lib qoladi [5].

Yuqoridagilardan xulosa qilib, agar poliakrilonitrilning nitril guruhlari turli modifikatsiyalovchi reagentlar bilan ishlov berilganda qattiq, aksariyat erituvchilarda erimaydigan polimerdan yumshoq, cho'ziluvchan, hatto eruvchan xossali polimerga aylanishini ta'kidlay olamiz. Poliakrilonitrilning ana shu nitril guruhlari turli modifikatsiyalovchi reagentlar bilan ta'sirlasha oluvchi maxsus xossalarga ega bo'lganligi tufayli ko'plab aniono- va kationogen ionalmashuvchi polimerlar olishga muvaffaq bo'lindi.

Akrilonitril butadiyen, metilmetakrilat, akrolein, akril kislota, stirol kabi vinil monomerlar bilan sopolimerlanadi. Bunday sopolimerlar issiqqa, turli organik suyuqliklar (ayniqsa, benzin va yog'lar) ta'siriga chidamli bo'lgani uchun texnikada keng ko'lamda ishlatiladi. Uning butadien bilan olingan sopolimeri (bunan, butapren va h.k.) sun'iy kauchuklar orasida mineral moylar ta'siriga eng chidamli kauchuk hisoblanadi. Hozirgi paytda poliakrilonitrilni qisman gidrolizlab, undan tuproq donadorligini yaxshilab, hosildorlikni oshiruvchi birikmalar hamda burg'ulash eritmalari xossalarini yaxshilash uchun ishlatilmoqda. Bunday moddalarning nomi mustaqil davlatlar hamdo'stligi (MDH) da K-4, K-9, chet ellarda N-PAN yoki loksar deb ataladi.

PAN mustahkam termik barqaror tolalarni va sopolimer sifatida divinil nitrilli kauchuklar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

1.2.Poliakrilonitrilli tolalar

Poliakrilonitrildan sanoatda, asosan, sun'iy tolalar olinadi. Bunday tolalar *akrilan, redon, vonnel, kreslan, kashmilan, akril, kurtel* kabi nomlar bilan mashhur. Tolalar sifat jihatidan tabiiy jun tolasidan qolishmaydi.

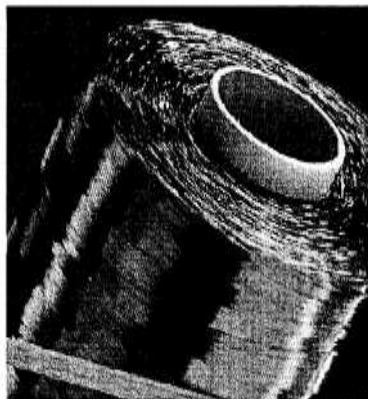


Poliakrilonitril (PAN) li tolalar nitron, orlon[Du Pont], Dralon, PAN dan yoki boshqa vinilli monomerlar bilan akrilonitrildagi sopolimerlardan olinadi [metakrilat,vinilasetat]. Tolalarni eritmadan quruq yoki ho'l yo'sinda olinib, shakllantiradi.

PAN li tolalar juda yuqori mustahkamlikka ega [uzulish kuchi 250-400 MPa uni quydagicha cho'zish natijasida kattartirish mumkin [22-35%gacha]. Past nam tortish yani gigroskopik xususiyati borligi tufayli namgarchilikda o'zgarmaydi.

Nitronli tolalar yuqori yorug'lilikga chidamlilikka ega. Nurlar ta'sirida, yani quyosh nuri, suv, tutun, keslotalar dudlash sharoitlarda gidrasellulozali tolalar butunlay yemiriladi, PAN li tolalar esa o'zini mustahkamligini 15% yo'qotadi xolos. Bu tolalar issiqlikka chidamlilik darajasi yuqoriligi bilan ham ajralib turadi; 120 -130°C haroratda uzoq vaqt saqlash larayonida ular deyarli o'zini xossalarini yo'qotishmaydi.

PANli tolalarni kamchiligi deb nam tortishi pastligi va yuvishga chidamsizroqligini kiritishimiz mumkin. Nitronli tolalar junsimon ko'rinishga va issiqlik o'tkazishi pastligiga ega,bu junni issiqlik o'tkazish ko'rsatkichiga yaqin. Ularda ifloslanish pash shuning uchun ulardan hosil bo'lgan mahsulotlar tez tozalanadi. Nitronli tolalar asosan jun o'rnini bosuvchi mahsulotlarni ishlab chiqarishda masalan gilamlar, suniy mo'yna ishlab chiqarishda, issiq o'tkazuvchi moto yoki junli tolalarga qo'shimcha sifatida qo'llaniladi.



Tolalarni xususiyatini o'zgartirish uchun har xil modifikatsiya usullari qo'llashadi, xususan sopolimerlar sintezi, payvandli sopolimerlar sintezi usullari. Modifikatsiya natijasida bo'yashga moyilligi, tolalarning elastikligi va suv o'tkazuvchanligi ortadi.

PAN li tola inert gaz muhitida pirolizni mustahkamlash orqali

uglerod tolalar ishlab chiqarish uchun xomashyo hisoblanadi. Jarayon 2 bosqichda olib boriladi; 1) 180-300°C da havoda kislorod emirilishi sodir bo'ladi. 220°C da suv bilan ammiak, 270°C da sianid kislota ajralib chiqadi. Pirolitik oksidlanish bosqichida ichki molekulyar molekulalararo davriylik natijasida zinapoya tarkibli polimerlar maydoni hosil bo'ladi, uzun polimerlar zanjirlanishi natijasida uni eritib bo'lmaydi.

2) Bu bosqichda pirolitik oksidlanish natijasida hosil bo'lgan polimerni inert gaz muhitida 1000-2000°C gacha qizdirib uglerodli tola hosil qilinadi.

PAN tolalarni qayta ishlab uglerod tolalarni hosil qilish jarayoni quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi: 1. PAN tolalarning dastlabki shakllanishi 2. Inert gaz atmosferasida 1500°C da karbonizatsiya. 3. Inert gaz atmosferasida 1500°C da grafitizatsiya.

PAN-tolalarni shakllantirish asosan „ho'l usul“ asosida olib boriladi, ya'ni polimerlarni eritib, maxsus vannaga eritmani filtrlar orasidan o'tkaziladi. Keyin eritmadan tolalar paydo bo'ladi. Nitril guruhlar mavjudligi PAN ning kam eruvchanligiga olib keladi, shuning uchun uni eritishda qutbli erituvchilardan foydalaniladi. Hosil bo'lgan tolalar yuvish, cho'zish va quritish bosqichlaridan o'tadi. Cho'zish tolalardagi makromolekulalar mo'ljalli darajasini oshirish uchun kerak, bu esa keyinchalik uglerod tolada grafitli issiqlikni hosil qilishiga yordam beradi.

PAN tolasi quruq usul bilan ham olinishi mumkin. Bu usulda PAN eritmasi vertikal shaxtaga jo'natiladi. Shaxtada qarama-qarshi kelayotgan issiq havo oqimi eritmaning asosiy massasini olib ketadi. Bir xil tolalar umuman tartibsiz tuzilishli tolalar bilan guruhlashadi.

Hosil bo'lgan tolalar termik ishlov berishdan so'ng ham o'z xususiyatini yo'qotmasligi uchun mustaxkamlanadi. PAN-tolalarni mustaxkamlanishni asosiy usullardan biri bu makromolekulalarni davriyligi.

Hozirgi vaqtda PAN tolalarni mustaxkamlash uchun ketma-ket davriylik bilan PAN oksidlanishi qo'llaniladi. Oksidlanish makromolekulalar davomiy bloklarning tarkibiga kislorod atomlarini kiritishni mo'ljallaydi, davriylik esa atomlar yopiq zanjirlarini hosil qiladi (bog'lanmagan atom guruhlari bundan mustasno). Bu jarayonlar o'tishini aniq nazariyasi bugungi kunda hali ishlab chiqilmagan, makromolekulalarning muhim bo'lgan tuzilishi haqida faqatgina farazlar mavjud. Eksperimental tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki ma'lum bir parametrlarda bu jarayonlar ko'proq tavsifli uglerod tola olish mumkin.

Keyingi qadam bu PAN tolalarni karbonizatsiyalashidir. Karbonizatsiya deb odamda mustaxkamlashgan tolalarning piroliz jarayoni tushuniladi, bunda uni uglerodli tolaga aylantirish sodir bo'ladi. Aynan bu bosqichda uglerod tolasini zaruriy xususiyatlariga erishiladi. Karbonizatsiya inert gaz atmosferasida 1000- 1500°C haroratda

o'tkaziladi. Bu haroratda toladan ugleroddan tashqari barcha elementlar yo'qotiladi. Harorat 1000°C gacha yetganda tola o'zida 94%ga yaqin uglerod va 6%ga yaqin azot saqlaydi. 1300°C haroratda azot 0,3%gacha pasayib ketadi. 1600°C haroratda PAN-tolasining dastlabki massasidan 60%gacha yo'qolib ketadi, qolgan 40-45% ini uglerod tashkil etadi. Boshlang'ich va oxirgi mahsulotlar massasining bunday nisbati uglerod tolani olish uchun PAN tolalardan xomashyo sifatida foydalanish zarurligini ko'rsatadi.

Keyingi bosqich grafizitasiya. Grafizitasiya 1800°C dan yuqoriroq bo'lgan haroratda o'tkaziladi va, tolada uglerod ta'minotini ko'tarish uchun mo'ljallangan. „Grafitasiya“ terminining o'zi unchalik ham qo'rqinchli emas, chunki grafitli tuzilishli tola azaldan mavjud. Taranglik va egiluvchanlikni oshirish kristal tuzilishlarni joylashtirish natijasida erishiladi. Odatda „grafitli“ tola deganda tolada 99% ga yaqin uglerod borligi tushuniladi.

Qayta ishlash natijasida PAN tolalarning zichligi 1200 kg/m³ dan 1700 gacha o'zgaradi. Ideal monokristalli grafit zichligi 2260 kg/m³ ni tashkil etadi. Dastlabki tolalar diametri deyarli ikki marta kichrayadi-uglerodli tolalarning o'rtacha diametri taxminan 7-10 mkm bo'ladi.

Eng yuqori fizik va mexanik xususiyatlarga erishish uchun uglerod tolada bazali yassiligi tolaning o'qi bilan parallel bo'lishi kerak. Agar bazali qatlamning tekisligida egiluvchanlikning nazariy modeli 1000 gPa ga yetsa, bazali tekislikdan 15 siljisa uning hajmi 70 GPa ni tashkil etadi xolos. Demak, yuqori modelli tolalarni olish uchun tola o'qiga nisbatan yuqori tuzilishli bazalar tekisligi bo'lishligini ta'minlash zarur. Yuqori modifikatsiyalangan struktura yaratilishi PAN tolasining shakllanish bosqichida boshlanadi. Tuzilishning orientirlik darajasiga texnologik prosessning deyarli barcha jarayonlari ta'sir ko'rsatadi; vannaning cho'kma tarkibi va harorati, tolaning cho'zish darajasi, quritish harorati. Uglerod tola tuzilishi daraxt tanasining tuzilishini eslatadi; tashqi va ichki aylana qavatlari mavjud.

1.3 Poliakrilonitril asosidagi ionlashuvchi tolalarining kimyoviy modifikatsiyasi

Ionitlardan foydalanish keng miqyosdagi ilmiy amaliy masalalami hal qilishda katta ahamiyatga ega. Ayniqsa ekologik muammolarni hal qilishda, xususan, ichimlik va oqava suvlarini zararli metall ionlaridan tozalash dolzarb muammolardan biridir [4].

Hozirgi vaqtda sintetik kimyoviy tolalarni kimyo, yengil va to'qimachilik sanoatida ishlab chiqarish va qo'llash muhim o'rin tutadi. Sanoatning turli sohalarida, qishloq xo'jaligida hamda tibbiy va ekologik muammolarni hal qilishda qo'llaniladigan tolasimon materiallarning yangi turlari yaratilmoqda. Bunday istiqbolli kimyoviy tolalarning eng muhimlari ionalmashuvchi tolasimon materiallardir[1].

Gidrometallurgiyada metall ionlarini konsentrlash, tarkibida zararli og'ir metallar ionlarini tutgan qoldiqlarni bartaraf etish ionalmashuvchi va kompleks hosil qiluvchi polimer tolalarning keng assortimentini yaratish bilan bog'liq. Bunday muammolarni hal etish uchun ko'pchilik davlatlarda yuqori solishtirma sirtga ega bo'lgan ionalmashuvchi smola va tolasimon materiallarning zahirasi yetarlicha.

Tolasimon materiallarni qo'llash sorbtsiyalanuvchi moddalar kontsentratsiyasi juda kichik va yuqori ionalmashinish kinetikasi talab etilgan hollarda maqsadga muvofiqdir. Hidrometallurgiyada metall ionlarini konsentrlash, tarkibida zararli og'ir metallar ionlarini tutgan qoldiqlarni bartaraf etishda kompleks hosil qiluvchi polimer tolalar yaratish bilan bog'liq ko'pgina tadqiqotlar olib borilgan. Tadqiqot natijalarini amaliyotga tadbiq etish borasida turli soha mutaxassislari bilan hamkorlikda poliakrilonitril asosida yangi ionalmashinish tolalari olinmoqda [2-6].

Bunday ionitlarni sanoatda payvand polikondensatlanish, polimerlanish, funktsional guruhlarini sopolimerlash usullarida olinadi. Polikondensatlanishda funktsional guruhlar o'zgarishga uchraydi, bunda dastlabki monomer va olingan polimer zvenolari mos tushmasligi ko'p kuzatiladi. Eng istiqbolli bo'lgan polimerlanish usullari ionogen guruhli vinil monomerlarining tanqisligi tufayli cheklangan. Shuning uchun ko'pchilik ionitlar tayyor polimer strukturalarning polimeranalogik o'zgarishlari usullari bilan olingan. Ammo bu reaksiyalar ham kimyoviy o'zgarish vaqtida diffuzion jarayonlar hamda texnologik jarayonlarning ko'p bosqichlilik va qiyinligi tufayli murakkabroq kechadi. Ionalmashuvchi materiallar sirasiga ionalmashuvchi tola va to'qimalar kirib, ular birinchidan, yuqori samarali sorbtsiyalanish va ikkinchidan, ularning funktsional guruhlarining turli kimyoviy o'zgarishlarga oson uchrash xususiyatiga ega. Shuning uchun keyingi yillarda ionalmashinish va kompleks hosil qilish reaksiyalarida polimeranalogik o'zgarishlar usullari bilan olinadigan tolasimon sorbentlar

ishlatila boshlandi [1,4-9, 12,16].

Reaksion qobiliyatli funktsional polimerlar olish usullaridan biri sanoat polimerlariga turli reaksiyon qobiliyatli guruhlarni kiritish yo'li bilan kimyoviy modifikatsiya qilishdir. Xuddi shu usulda ionalmashtiruvchi tolasimon materiallar ko'pincha poliakrilonitril asosida olinadi. Bu materiallarning xossalari reaksiya tezligi va mexanizmiga ta'sir etuvchi turli omillarni o'zgartirish yo'li bilan ham boshqarilishi mumkin.

Ionalmashuvchi materiallarning ajoyib xususiyatlari ularning tez muddatda sanoatning turli sohalarida ishlatilishiga sharoit yaratdi. Shu bilan birga ionalmashuvchi materiallar ishlab chiqarish va ularning zahirasini kengaytirishda echimini topmagan muammolar ham mavjud [2].

Ionalmashuvchi tolalarni olish ularni gidrometallurgiyada turli sorbentlar sifatida qo'llash muhim ahamiyatga ega. Bunday masalalarga qiziqish tolasimon ionitlarning texnik va iqtisodiy jihatdan granulali (donador) ionitlarga nisbatan ustunligi bilan bog'liq [3-4],

Ionalmashuvchi tolalarni sifat jihatdan granulali smolalarning yangi modifikatsiyasi deb qarash mumkin. Granulali ionitlarga nisbatan ionalmashuvchi tolalar yuqoriroq sorbtsiyalovchi sirtga ega. Bundan tashqari ular to'rsimon polimerlardan tashkil topgan sintetik ionitlardan farq qilib, chiziqli makromolekulalardan tashkil topganligi uchun yaxshiroq bo'kish qobiliyatini namoyon qiladi. Tolalarning xossalari ikkita muhim usul - orientirlanish va choklanish hisobiga yaxshilanishi mumkin, ammo smolalarda birinchi omil ro'y bermaydi. Boshqacha qilib aytganda tolalarning orientirlanishi ularni ma'lum miqdorda gidrofoblaydi hamda tolaning gidrofobligi yetarli bo'lganda ko'plab zanjirlararo choklanishni cheklaydi yoki ko'ndalang ko'priklarni bog'larning minimal soni bilan chegaralanadi.

Shunday qilib tola-ionitlar faol sirtga egaligi va bo'kish qobiliyati yaxshiligi bilan mos smolalarga nisbatan ionalmashinish kinetikasiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi [5].

Mineral va organik ionlarning tolasimon sorbentlar bilan sorbtsiyalanish kinetikasi o'rganilganda, ularda ionalmashinish tezligi ionalmashuvchi smolalarga nisbatan yuqoriligi aniqlandi. Ionalmashuvchi tolalar mato, to'r va shu kabi mahsulotlar ko'rinishida katalizator yoki katalitik faol moddalarni tashuvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Ionalmashuvchi tola va to'qimalarning gazlarni sorbtsiyalash maqsadida ishlatilish imkonini ham muhim ahamiyatga ega [5,6].

Ionalmashuvchi tolalar ionitga xos sorbtsion sig'imini saqlagan holda bir vaqtning o'zida yuqori sorbtsion tezlikni namoyon qiladi, qayta ishlov berilganda esa yuqori dispers zarrachalarni ham ushlash imkoniga ega bo'ladi va muhim konstruktsion masalalarga oydinlik kiritadi.

Ionalmashuvchi tolalarning olinish usullari uchta asosiy guruhga ajratiladi [6]:

1. Tayyor tolalarning kimyoviy modifikatsiyasi (asosan polimeranalogik o'zgarishlar, payvand polimerlanish, payvand polikondensatlanish);
2. Mos funksional faol guruhga ega bo'lgan tola hosil qiluvchi polimer yoki sopolimerdan tolalarni shakllantirish.
3. Tola hosil qiluvchi, lekin funksional guruhlari bo'lmagan polimerlarni ionogen guruhlari bo'lgan, lekin tola hosil qilmaydigan polimer bilan aralashtirib (jumladan, to'qimachilik eritmalariga kukunsimon ionitlarni qo'shish usuli bilan) tolalar olinadi.

Polimeranalogik o'zgarishlar asosan tolalarni gidroksil saqlovchi polimerlar, poliakrilonitril va oz miqdor polifenollar asosida modifikatsiyalashda qo'llaniladi [7].

Ma'lumki, keng tarqalgan anionitlar kuchli asos $-N^+$ va kuchsiz asos $-NH-$, $-NH_2$, $-NH-NH_2$ xossali guruhlarga ega bo'ladi [8].

Ular orasida anionalmashuvchi selluloza tolalari, anionalmashuvchi polivinilspirtli tolalar, anionalmashuvchi poliakrilonitril (PAN) tolalar keng tarqalgan tolasimon ionitlar hisoblanadi.

Ionalmashuvchi PAN tolalaridan oqava suvlar va atrof-muhitni toksik moddalardan tozalovchi materiallar ishlab chiqarishda ko'p miqdorda foydalaniladi. Nitron asosidagi ionalmashinish mahsulotlari yaratilishi bilan birga chiqindilarni qayta ishlov berib, ionalmashuvchi materiallarga aylantirish ham katta ahamiyatga ega.

Adabiyotlar sharhi shuni ko'rsatdiki, sian guruhning reaksiya qobiliyati yuqoriligi va turlichaligi tufayli nitril tutuvchi polimerlarni turli reagentlar bilan qayta ishlab nisbatan oson modifikatsiyalash mumkin. PAN ning gidroliziga asoslangan bir qator reaksiyalar sanoatda keng qo'llaniladi.

PAN ning nitril guruhlari 75-95% li sulfat kislota ta'sirida amid, imid va karboksil guruhlarga aylanishi [9] ishda ko'rsatib berilgan. Reaksiya mahsulotining tuzilishi va xossalari sulfat kislotaning dastlabki konsentratsiyasi va reaksiyaning boshqa sharoitlariga bog'liq [10]. 70% li sulfat kislota ishtirokida xona haroratida akrilonitril va akrilamid zvenolaridan tashkil topgan yuqori issiqbardosh xossali polimerlar olingan. Bu polimerlarda nitril guruhlari bloklar shaklida bo'ladi. PAN va 80-90% li sulfat kislota ishtirokida olingan polimerlarda 25-30% amid zvenolari va 75-70% imid guruh zvenolari mavjud bo'ladi.

PAN dan akrilamidning gomopolimerlarini olish imkoniyati yo'qligiga sabab, sulfat kislota ishtirokida 1,3- holatdagi amid guruhlari tsikllanishda oson qatnashadi. Ammo akrilonitrilning izobutilen bilan tarkibi 72:28 nisbatda bo'lgan, poliakrilonitril bloklarning o'rtacha uzunligi taxminan 3 bo'lgan sopolimerida imidlanish ma'lum darajada pasayadi; 80% li sulfat kislota ishtirokida esa nitril guruhlarning amid guruhlarga deyarli miqdoriy almashinishi amalga oshirilgan [10].

PAN ni 65% li nitrat kislota bilan -8°C da ishlov berilganda tuzilishi bo'yicha PAN

dan 70% lisulfat kislota ishtirokida olingan polimemikiga yaqin bo'lgan, asosan akrilonitril va akrilamid zvenolaridan tashkil topgan polimer sintez qilingan [11]. PAN ning nitril guruhlari dimetilformamidda kontsentrangan xlorid kislota ta'sirida [12] va vodorod xlorid atmosferasida uzoq vaqt ushlab turilganda ham gidratlanadi [13,14].

Yuqorida ko'rsatilishicha, PAN yoki akrilonitril va izobutilen sopolimeri bilan ta'siri vaqtidaancha suyultirilgan sulfat kislotaning qo'llanilishi nitril guruhlarning gidroliziga, ya'ni karboksil guruhlarning hosil bo'lishiga olib keladi [10, 15]. PAN dan 95°C da 60% li sulfat kislota bilan ishlov berib, ishqorlarning suvli eritmalarida qisman yoki to'liq eriydigan polimerlar olingan. Karboksil guruhlari qo'shni nitril guruhlari gidrolizini tezlatishi aniqlandi [10].

[15] ish natijalariga ko'ra, PAN yuqori izotaktikligi tufayli sulfat kislotali gidroliz sharoitida ratsemtatlanadi, ya'ni olingan mahsulotda izo- va sindiotaktik ketma-ketlik bir xil bo'lgan.

Amalda PAN ning eng muhim polimeranalogik o'zgarishlari ishqoriy gidrolizdir. PAN va uning sopolimerlari gidrolizi natijasida olingan suvda eruvchan va tarkibida 50% akrilonitril zvenolari tutgan polimerlar to'qimachilik materiallarini qoplamalar olish va teriga ishlov berish va boshqalarda quyultiruvchilar, flokulyantlar, himoya kolloidlari sifatida keng qo'llanilmoqda [16, 17-20]. PAN ning 90-100°C da NaOH va ortiqcha suv ishtirokidagi gidrolizi ko'p tadqiq etilgan [21-22]. Boshqa ishqoriy va ishqoriy-er metallarning gidroksidlari, natriy silikat, trinatriy- va trikalifosfatlar, natriy sulfidlar ham ishlatilishi mumkin [23]. PAN ning yuqori haroratdagi (180-220°C) gidrolizi karbamidning suvli eritmalarida ham muvaffaqiyatli amalga oshirilgan, bu sharoitda karbamid ammoniy karbonatga aylanib, bevosita CN- guruhning CONH₂-va CONH₄- guruhga almashinishini ta'minlaydi [24].

PAN ning ishqoriy gidrolizi ikki bosqichli jarayondir. Birinchi - geterofazali bosqichda oq rangdagi polimerning rangi to'q qizil orqali sariqqacha o'zgaradi. Ikkinchi-gomofazali bosqichda esa reaksiya aralashma rangining intensivligi och somon ranggacha kamayadi[25]. Rangning o'zgarishi tarkibiga ketma-ket joylashgan nitril guruhli zvenolari tutgan bloklar kiruvchi polimerlarning o'ziga xos gidroliz mexanizmi bilan izohlanadi. Agar izolirlangan nitril guruhning gidrolizi amid guruhgacha gidratlanish bilan boshlansa [26], u holda keltirilgan polimerlarning gidrolizi keyinchalik amid va karboksil guruhgacha gidrolizlanuvchi oraliq xromofor poliazometin uchastkalarining hosil bo'lishi orqali boradi. PAN ning ishqoriy gidrolizidagi reaksiyalarning bunday ketma-ketligi bu jarayonning katta boshlang'ich tezlikka erishishiga sabab bo'ladi, bu o'z navbatida izolirlangan CN- guruhning

gidrolizlanish tezligini ikki tartib oshiradi [27].

Sian saqllovchi polimerlarning ishqoriy gidrolizi yuqori konversiyaning mavjudligidan quyi molekulyar nitrillarda kuzatilmaydigan alohida ahamiyatga ega [25-28]. Masalan, PAN ni 92-96°C da nitril zvenolariga ekvimolyar nisbatda olingan, ya'ni barcha nitril guruhlarni karboksil guruhga aylantira oladigan ishqor ishtirokida uzoq vaqt qizdirilganda, 79:21 molyar nisbatda natriy akrilat va akrilamid zvenolarini tutgan polimer olindi. Belgilangan chegaradan yuqorida gidroliz davomiyligini oshirish ortiqcha ishqor bo'lsa ham konversiyaning yanada chuqurlashishiga olib kelmaydi [25]. Ishqor miqdori va kontsentratsiyasini oshirish nitril guruhlarning karboksilatga to'liq konversiyasini qisman oshiradi. Ishqoriy gidrolizga uchragan PAN dagi amid guruhlarning soni reaksiya harorati sezilarli darajada ko'tarilganda keskin kamayadi. NaOH miqdori ekvimolyar nisbatda olinganda akrilonitril zvenolarining natriy akrilat zvenolariga to'liq konversiyasi 170°C da 94% ni, 250°C da esa 100% ni tashkil etadi [29].

Kuchsiz kislotali kationalmashinish materiallari divinilbenzol bilan choklangan PAN ning nitril guruhlarni ishqoriy gidroliz qilib olingan. Polimerlarning g'ovakligi, g'ovakning o'lchami va solishtirma sirtiga bog'liq holda ularning kalsiy va magniy ionlarini o'z sirtiga yutishi o'rganilgan. Bu polimerlar kalsiy ionlarini 4 mg-ekv/g miqdorgacha qaytar ravishda yutadi, bu esa kaltsiy va magniy ionlarini ajratib olishga imkon beradi [30].

Makarova va boshqalarning ishida IQ-spektroskopiya usuli bilan PAN ning karboksil guruhlarni tutgan tolasimon sorbentlarga bosqichli modifikatsiya jarayoni amalga oshirilgan [31].

Keyingi yillarda nitril guruh tutgan yuqorimolekulyar birikmalarning kimyoviy o'zgarishlari sohasida juda ko'plab ilmiy tadqiqotlar qilingan. Ulardan eng muhimlari anionalmashuvchi tolasimon materiallar, ionalmashuvchi poliamfolitlar va maxsus sorbtsion qobiliyatli sorbentlar olish sohasidagi ishlar hisoblanadi. Anionalmashuvchi va boshqa materiallarni sintez qilish nitril guruhlarning turli aminlarga almashinishi va ularning keyinchalik turli ionlarga nisbatan selektivlik bag'ishlovchi har xil organik ligandlar bilan modifikatsiyalash imkoniyati borligi hisobiga amalga oshadi.

Jumladan, kuchli asos xossalari anionalmashuvchi poliakrilonitril tolalar vinilpiridinining dastlab sovinlangan, keyin alkallangan PAN-tolaga choklanish sopolimerlanishidan olingan. Shu yo'l bilan natriy xloridga nisbatan statik almashuv sig'imi (SOE) qiymati 0,95-1,1 mg-ekv/g bo'lgan anionitlar olingan [8].

Yangi shakllantirilgan statik almashuv sig'imi qiymati 2,0 mg-ekv/g bo'lgan PAN-

tolaga dipropilpropendiamin-1,3 bilan ishlov berish yo'li bilan anionalmashuvchi poliakrilonitril materiallarni olish usuli patentlangan. Olingan tolalar oqava suvlardan 95-100% gacha aktiv sariq 53 ni, aktiv qizil 503 ni, chiziqli 2 s qizilini, yorqin ko'k kislotali antraxinonni (ulaming oqava suvlardagi miqdori 100 mg/l bo'lganda) sorbtsiyalaydi [32].

Yangi shakllantirilgan PAN tolalariga xrom ionlariga nisbatan sorbtsion sig'imini va mustahkamligini oshirish maqsadida suvli eritmasining qovushqoqligi 200-800 sP bo'lgan 100:30:75 nisbatda olingan polietilenpoliamin va epixlorgidrinning polikondensatlanish mahsuloti eritmasi yoki etil spirtning 10- 20% li suvli eritmasi shimdiriladi, so'ng 140-230°C da 30-90 minut davomida termik ishlov beriladi.

Sintez qilingan ionitning statik almashuv sig'imi (staticheskaya obmennaya emkost -SOE) xlorid kislotaga nisbatan $SOE_{HCl} = 2,2$ mol/g, xromga nisbatan tanlanuvchanlik 98%, to'liq almashuv sig'imi $POE_{Cr} = 100$ mg/g, yakka tolaning uzilish yuklamasi 9,5 cH, mustahkamligi 31 cH/teks [33].

Fan va texnikaning turli sohalarida tabiiy va sintetik sorbentlar keng qo'llaniladi. Ular kimyo sanoatining texnologik jarayonlarida, ayniqsa, havo va oqava suvlarni zararli chiqindilardan tozalabgina qolmay, balki ular tarkibidagi qimmatli mahsulotlarni ajratib olishda keng foydalaniladi [33]. Bu maqsadlarda ayniqsa xemosorbentlar qo'l keladi [6]. Tolalar granulariga nisbatan ikki tartib katta solishtirma sirtga ega bo'ladi. Masalan, donador xemosorbentlarning solishtirma sirti 100 m²/kg bo'lsa, tolalarning solishtirma sirti 20000-30000 m²/kg bo'lib, bu holat xemosorbtsiya tezligiga ta'sir qiladi. Xemosorbtsion jarayonlar qiyolab o'rganilganda tolalar bilan sorbtsiyalash donadorlarga nisbatan bir necha marta kattaligi aniqlandi [8].

Bundan tashqari PAN va uning sopolimerlari turli muhit, harorat, erituvchilar, katalizatorlar ishtirokida va reaksiyaning davomiyligi o'zgartirilib turilgan sharoitlarda bir qator moddalar bilan modifikatsiya qilingan. Bunday moddalar sirasiga anilin, metanol, dimetilsulfat, suvsiz rux xlorid, metakril kislota, metanolamin, gidrazingidrat, gidroksilamin, geksametilendiamin va boshqa poliaminlar kiradi. Olingan PAN asosidagi tolalar yuqorida keltirilgan xossalardan tashqari o'ziga xos yana bir nechta maxsus "yo'naltirilgan" xususiyatlarni ham o'zida mujassamlagan. Jumladan, katta protonaktseptorlovchi, issiqbardosh, sovuqbardosh, yuqori shishalanish haroratiga ega, deformatsiyaga chidamli, kompleks hosil qiluvchi, bir qator ionlarga nisbatan selektiv va yuqori almashuv sig'imini namoyon qiluvchi hamda boshqa ko'pgina fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari yaxshilangan modifikatsiyalangan tolalarga aylangan.

Masalan, PAN tolalarning formaldegid va kompleks hosil qiluvchi agentlar bilan

suvsiz chumoli kislota ishtirokida o'zaro ta'siri tufayli nitril guruhlarining gidrolizi to'xtatilgan. Modifikatsiya natijasida birinchi holatda bisamid guruhlar, ikkinchi holatda PAN tolasining nitril guruhlari va kompleks hosil qiluvchi agentning o'zaro ta'sirlashuvi amlga oshgan. Kompleks hosil qiluvchi sifatida 8- oksixinolin, sulfosalitsil va salitsil kislotalar qo'llanilgan. Kompleks hosil qiluvchi tolalar olish sharoitlari (modifikatsiya harorati, modifikatsiyalanuvchi agentlar kontsentratsiyasi, bu kontsentratsiyalar nisbati) ning bu komplekslarning almashu sig'imi qiymatiga ta'siri o'rganilgan. Olingan tolalarda bir qator ionlar: kobalt, nikel, mis, temir ionlariga nisbatan yuqori selektivlik va almashuv sig'imi mavjudligi ko'rsatib berilgan.

Shunday qilib, adabiyotlar sharhidan anionalmashuvchi tolalarning olinish jarayonlari, xossalari va ulaming turli sohalarda qo'llanilish istiqbollarini tadqiq qilishni yanada kengaytirish zarurligi haqida xulosa qilish mumkin. Shu bilan birga tolalar, ayniqsa, kuchli asos xossali tolalar to'plami cheklanganligini hisobga olib, yangi turdagi anionalmashuvchi tolalarni izlash hamda ulaming olinish usullarini ishlab chiqish dolzarb masala hisoblanadi.

II. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

2.1. Nitron poliakril tolalarning diaminlar bilan kimyoviy modifikatsiyasi

Reaksiya qobiliyatli funksional polimerlar orasida ayniqsa, ionalmashtiruvchi tolalimon materiallar alohida o'rin tutadi. Ular yuqori solishtirma sirtga ega bo'lganligi tufayli havo va suvli muhitdagi toksik (zaharli) moddalarni eng kam miqdorini ham katta tezlikdagi sorbtsion va desorbtsion jarayonlarni o'tkazish imkonini beradi [12-14]. Shu maqsadda ishlatiladigan reaksiya qobiliyatli funksional polimerlar olish usullaridan biri sanoat polimerlariga turli reaksiya qobiliyatli guruhlarini kiritish yo'li bilan kimyoviy modifikatsiya qilishdir. Xuddi shu usulda ionalmashtiruvchi tolalimon materiallar ko'pincha poliakrilonitril asosida olinadi [5-7]. Bu materiallarning xossalari reaksiya tezligi va mexanizmiga ta'sir etuvchi turli omillarni o'zgartirish yo'li bilan ham boshqarilishi mumkin [8-10].

Poliakrilonitrilning nitril guruhlarini turli modifikatsiyalovchi reagentlar bilan ta'sirlashtirish oluvchi maxsus xossalarga ega bo'lganligi tufayli ko'plab anion- va kationogen ionalmashuvchi polimerlar olingan [26]. Bunda poliakrilonitril tolalariga gidroksilamin (GA) ta'sir ettirilganda poliakrilamidooksim yoki polimer gidroksam kislotalar hosil bo'lishi aniqlangan.



Gidroksilamin bilan turli PAN tolalariga ishlov berildi. Ammo bu jarayon kam o'rganilgan. Bu usul bilan anionalmashuvchi tolalarni ularda uchlamchi to'rsimon struktura mavjud emasligi tufayli ko'p marta ishlatib bo'lmaydi.

Asosan 93:6:1 nisbatda olingan akrilonitril, metilmetakrilat va natriy vinilsulfonat sopolimeri bo'lgan "Bulan" markali PAN tolasi modifikatsiyasi chuqur o'rganilgan. "Bulan" va gidroksilamin asosida olingan sorbentlarning SO_4^{2-} bo'yicha SOE qiymati 4,1mg-ekvG'g tenglashgan.

Akrilonitrilning boshqa sopolimerlari asosida va akrilonitrilni sellulozaga payvandlab, so'ng olingan sopolimerni hamda selluloza hosilalarini turli sharoitlarda GA ishtirokida tsianetillash yo'li bilan ham sorbtsiyalovchi materiallar olishga harakat qilingan. AN va sellulozaning payvand sopolimerlari va selluloza hosilalarini

sianetillash yo'li bilan olingan mahsulotlar gidroksilamin bilan ishlov berilganda qisman gidroksam kislotalariga aylanuvchi amidoksim guruhlarini hosil qiladi. Ammo amidoksim va gidroksam guruhlarini ajratib aniqlash qiyinchilik tug'diradi.

PAN tolalarini gidroksilamin ishtirokida modifikatsiyalash mahsulotlari ionalmashinish va kompleks hosil qilish kabi spetsifik xossalarni namoyon qilish xususiyatlarni e'tiborga olib "Nitron" tolasini choklovchi agentlar ishtirokida gidroksilamin bilan modifikatsiyalash sharoitlari o'rganilgan. Choklovchi agent sifatida reaksion aralashmaga gidrazingidroxlorid qo'shilganda, bunda polimerning strukturasi uch o'lchamli to'r hosil bo'ldi va uning kimyoviy barqarorligi ortdi.

"Nitron" tolasini modifikatsiyalashdan oldin 1 normal natriy gidroksid eritmasi bilan 90°C da faollantirib olindi (nitron-G tolasi). Tolani GA bilan modifikatsiyalash 5% li dimetilformamid ishtirokida amalga oshirildi. Aralashmada oz miqdor DMF suvli eritmasi bo'lishi reaksiyaning tezlashishi va polimerning butun massasi bo'ylab bir tekis ketishini ta'minlovchi bo'kishga yordam beradi.

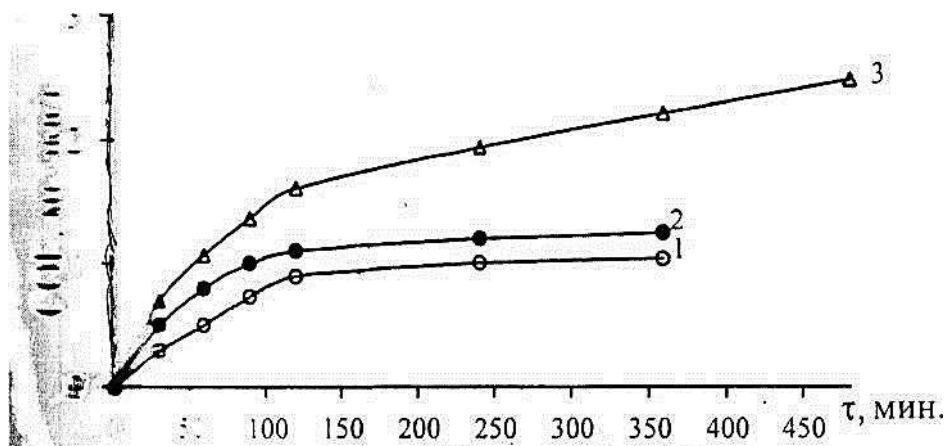
Adabiyotlardan ma'lumki, poliakrilonitril tolalarini monfunktional birikmalar bilan uch o'lchamli fazoviy to'r hosil qila oladigan qo'shimcha komponentlarsiz modifikatsiya qilinganda ulardan qayta foydalanish uchun regeneratsiyalana oluvchi xemosorbentlarni olish imkoniyati yo'q. Bir martalik ishlatiluvchi xemosorbentlarni faqat analitik ishlarda qo'llash mumkin. Sanoat miqyosida sorbtsiyalashda xemosorbentlarni regeneratsiyalash lozim. Shuning uchun tolasimon strukturasi saqlagan holda regeneratsiyalana oluvchi gidroksilaminli nitron asosidagi xemosorbentlarni olishda gidrazinning uch o'lchamli strukturalar hosil qilishidan foydalanildi. Modifikatsiyalanuvchi komponentlarga gidrazinning qo'shilishi turli zvenoli polimerlarning hosil bo'lishiga olib keldi. Shuning uchun nitronning kimyoviy modifikatsiyasini amalga oshirishda bir vaqtning o'zida ham choklovchi agent, ham sian guruh modifikatori bo'la oladigan diaminlarni qo'llash qiziqish uyg'otmoqda.

2.2. Poliakrilonitril tolasining geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi

2.2.1. Nitroning suvli muhitda geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi

Ilgari nitroning geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi suvsiz eritmalarida 100°C dan yuqori haroratlarda amalga oshirilgan. Bunda xromning olti valentli ionlariga nisbatan yuqori sorbtsiyalanuvchi sig'imga ega bo'lgan ASX-64 markali sorbent olishga muvaffaq bo'lingan. Sorbent choklangan strukturaga ega bo'lib, kuchli asos guruh tutganligi uchun uni galvanik tsexlarning oqava suvlarini xromning olti valentli ionlaridan tozalashda foydalanishga imkon yaratdi. Bunda oqava suvlarini taklif etilgan usul bo'yicha to'xtovsiz oqimda tozalash darajasi miqdoriy qiymatlarga erishilgan. Ishlab chiqilgan ushbu usul galvanik va boshqa ishlab chiqarish sohalarining xrom saqlovchi oqava suvlarini tez va samarali tozalash imkonini beradi [18]. Ammo ASX-64 sorbentini olish usuli ko'p miqdordagi geksametilendiamin va organik erituvchilarning sarfi bilan tavsiflanadi. Jarayon 130-140°S haroratda olib borildi, chunki ishlatilayotgan erituvchilar (kerosin, Uayt-spirt, dekan) quyi haroratlarda geksametilendiamin bilan amalda aralashmadi. Bu holat mahsulotni ajratib olish va yuvishda bir qator texnologik qiyinchiliklar tug'dirdi, jarayonning o'zi esa portlash xavfini keltirib chiqardi. Nitron asosidagi sorbentlar sintezi usullarini soddalashtirish maqsadida tolaning modifikatsiyasi tadqiqotini suvli eritmalarida olib bordik.

Geksametilendiaminning PAN tolalar bilan reaksiyasini 5% dimetilformamid (DMF) qo'shilgan geksametilendiaminning suvli eritmasida olib borildi. Modifikatsiyalashning samaradorligini avvalgi ishlardagi kabi namunalarning HCl bo'yicha statik almashinuv sig'imini aniqlash orqali baholandi. Modifikatsiyalash reaksiyasining borishiga haroratning ta'siri 1 - rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, geksametilendiamin 50 % konsentratsiyali suvli eritmalarida reaksiya davomiyligi ortishi bilan sorbentning HCl bo'yicha statik almashinuv sig'imining ortishiga olib keladi va uning eng yuqori qiymatiga suv hammomining qaynash harorati (~100°C) va reaksiya davomiyligi 7-8 soat bo'lganda erishildi.



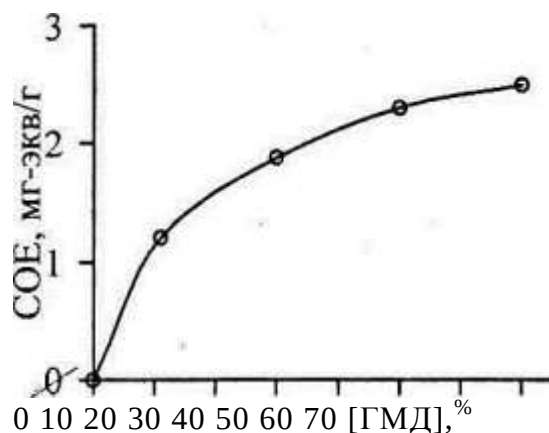
7-rasm. Modifikatsiyalangan sorbentning statik almashg'uv sig'iminin reaksiya davomiyligiga bog'liqligi 1,2,3- reaksiya harorati 80, 90, 100°C, mos ravishda (geksametilendiaminining suvli eritmadagi konsentratsiyasi 50%, 50 vanna moduli).

Olingan modifikatsiyalangan tolalar dastlabki tolani eritgan erituvchilarda, ya'ni DMF va dimetilatsetamidda erimaydi.

Modifikatsiyalangan tola DMF, dimetilatsetamidda va kislota hamda ishqorlarning suvli eritmalarida bo'kadi, bu esa ionogen guruhlarining hosil bo'lganligidan dalolat beradi va tola makromolekulalarida geksametilendiaminining modifikatsiyasi natijasida choklanish borishini ko'rsatadi.

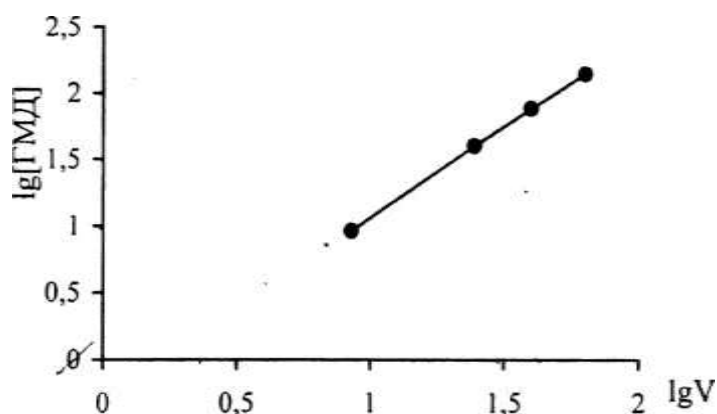
Geksametilendiamin konsentratsiyasining suvli eritmalarida nitronning kimyoviy modifikatsiyareaksiyasiga ta'siri 100°C da, 10 do 70% konsentratsiyalar oralig'ida o'rganildi. Olingan natijalar.2 -rasmida keltirilgan.

2-rasmida keltirilgan natijalar geksametilendiamin konsentratsiyasini 50% gacha oshirilganda ionalmashinuvchi tolalarning statik almashinuv sig'imi qiymati sezilarli ortadi. Geksametilendiamin konsentratsiyasini yanada orttirib borilsa, modifikatsiyalangan tolalarning SOE qiymatiga sezilarli ta'sir qilmay qo'yadi.



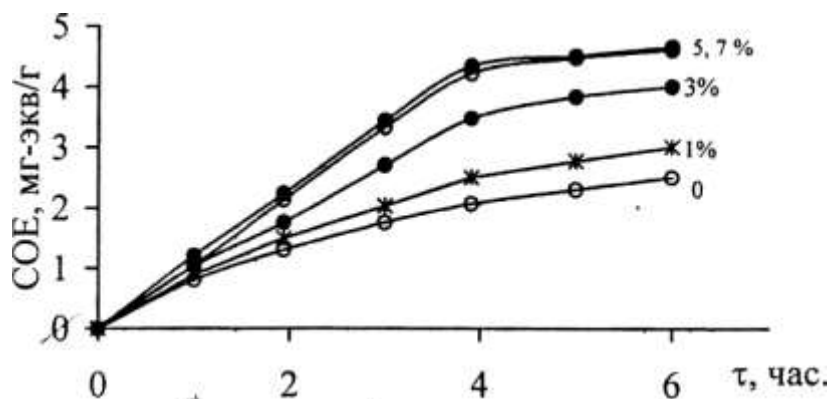
2-rasm. Geksametilendiamin konsentratsiyasining modifikatsiyalangan tolalarning SAS qiymatiga ta'siri. ($T=100^{\circ}\text{C}$, $x=6$ soat, vanna moduli 50).

2- rasm ma'lumotlari asosida geksametilendiamin bo'yicha reaksiya tartibi hisoblandi. Buning uchun reaksiya tezligining geksametilendiamin konsentratsiyasiga logarifmik bog'liqligi tuzildi. Reaksiya tezligini topish uchun SAS 100% almashinganda 5,5 mg-ekvG'g ni tashkil etishidan kelib chiqib, reaksiyaning aylanish darajasi hisoblandi. 3 - rasmdan ko'rinib turibdiki, nitril guruhlarining birinchi darajali o'zaro ta'sirlashish tezligi geksametilendiamin konsentratsiyasiga bog'liq, ya'ni $V=K[\text{ГМД}]$, nitroning gidroksilamin bilan ta'sirlashuvda keltirilgan reaksiya sxemasiga mos keladi.



3-rasm. Reaksiya tezligining GMD konsentratsiyasiga logarifmik bog'liqligi ($T=100^{\circ}\text{C}$, $T=6$ soat).

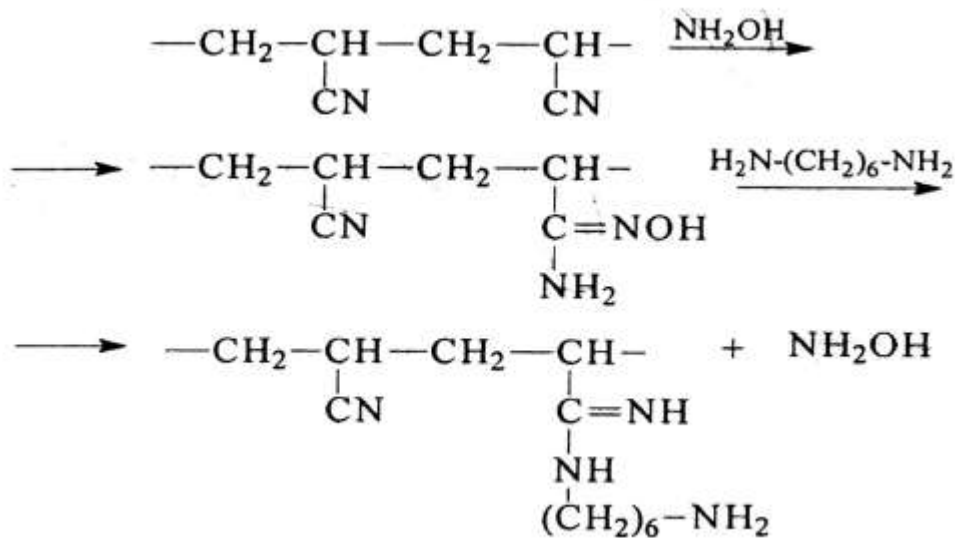
PAN tolalarning aminlar bilan ta'sirlashuv tezligini gidroksilamin oshirishini hisobga olib, gidroksilamin sulfat qo'shilganda geksametilendiaminning turli konsentratsiyalarida PAN bilan ta'sirlashuv jarayoniga ta'sirini o'rgandik.



4-rasm. Modifikatsiyalangan tolaniq SAS qiymatiga reaktсион aralashmadagi katalizator sifatidagi GA miqdorining ta'siri ($T=100^{\circ}\text{C}$, $\text{GMD}=50\%$, $\text{DMF}=5\%$, vanna moduli 50).

Bu tadqiqotlarning natijalari 4 - rasmda keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, katalizator kontsentratsiyasini 3% gacha oshirish olingan tolalarning statik almashuv sig'imi qiymatining keskin oshishiga olib keladi. Katalizator miqdorini yanada oshirish modifikatsiya natijalarida kam ta'sir qiladi. Balki gidroksilamin PAN bilan reaksiyasida geksametilendiamin bilan oson ta'sirlashuvchi oraliq mahsulot hosil qiladi.

Gidroksilamnning nitronni amidlash jarayoniga ta'sirini quyidagi sxema bo'yicha yozish mumkin:

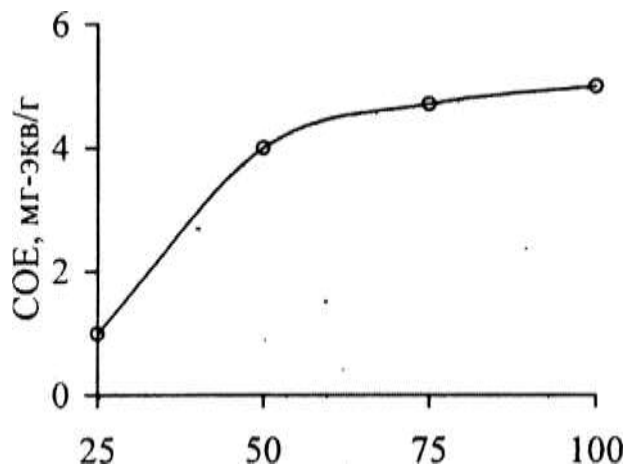


Modifikatsiyalash reaksiyasi tugagach, aralashmada gidroksilamin mavjudligini gidroksilaminning Fe^{3+} bilan sifat reaksiyasi yordamida aniqlandi.

Ionalmashuvchi tolalarni olishning eng maqbul (optimal) sharoitlarini aniqlash uchun modifikatsiya jarayoniga vanna modulining ta'sirini o'rganish ham muhim

ahamiyatga ega.

Ionalmashuvchi tolalarning statik almashuv sig'iminin vanna moduliga bog'liqligi 5-rasmda keltirilgan.

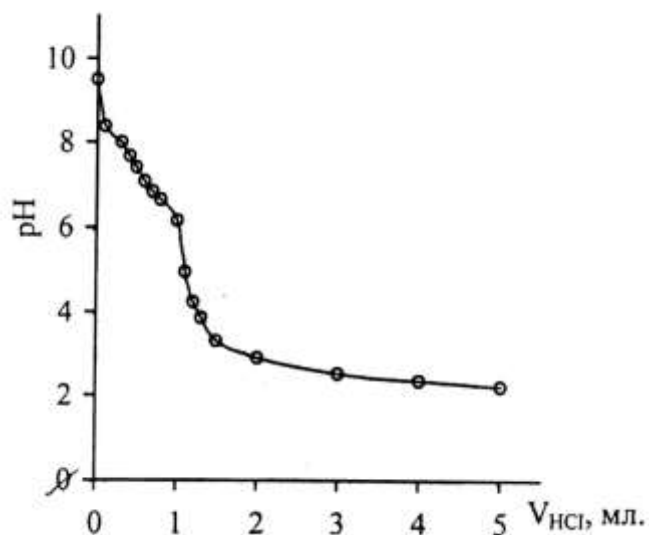


5-rasm. Ionalmashuvchi tolalarning statik almashuv sig'iminin vanna moduliga bog'liqligi (M.V.)($T=10Q^{\circ}C$, $t_r=6$ soat, $C_{GMD}=50\%$).

5-rasmda keltirilgan natijalardan vanna modulining ortishi bilan ionalmashuvchi tolalarning statik almashuv sig'imi ortishi ko'rinib turibdi. Ammo olingan natijalar modifikatsiya reaksiyasini vanna moduli 1:50 bo'lganda olib borish eng iqtisodiy tejamkor va qulay sharoit hisoblanar ekan.

Modifikatsiyalangan namunalarda kuchli asos tabiatli guruhlarining mavjudligini tasdiqlash maqsadida ularning NaCl bo'yicha almashuv sig'imi aniqlandi. Buning uchun tola namunasi tortimini NaCl ning 0,1 n suvli eritmasida tutib turilda va bir sutkadan so'ng HCl ning 0,1 n eritmasi bilan titrlandi. 6-rasmda potentsiometrik titrlash natijalari keltirilgan.

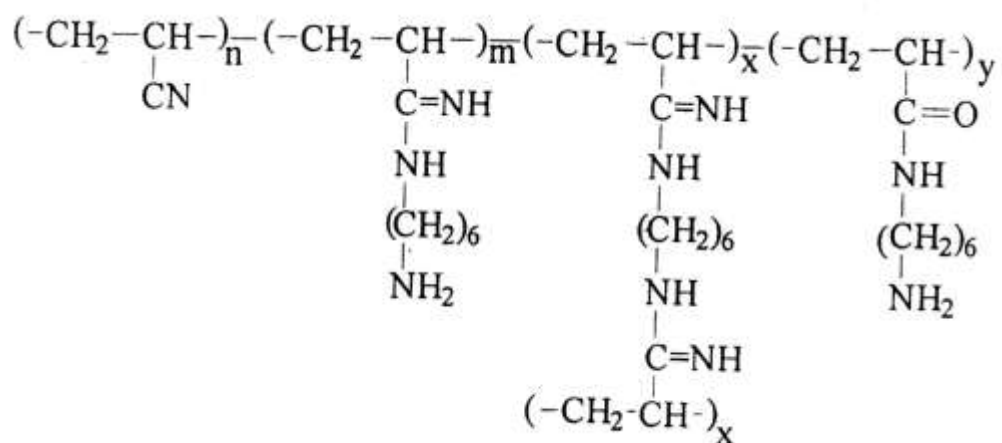
Ionitga 0,1 n NaCl eritmasining qo'shilishi pH muhitning 6,8 dan 9,5 gacha ortishiga olib keldi, bu esa olingan ionitlarda tolalarni gidrazinlash jarayonida kuzatilmagan kuchli asos xossalari guruhlarining borligidan darak berdi. 6-rasm ma'lumotlaridan olingan hisoblashlar natijasida kuchli asos xossalari guruhlarga nisbatan SOE qiymati 0,4 mg-ekvG'g ni tashkil etishi aniqlandi.



6- rasm. Sorbent bilan 24 soat davomida kontaktda bo'lgan 0,1 n NaCl eritmasini potentsiometrik titrlash.

Geksametilendiamin bilan modifikatsiyalangan tolalami potentsiometrik titrlash egrilari turli asos tabiatli funktsional guruhlarining mavjudligidan darak beradi.

Shunday qilib, nitronni geksametilendiaminning suvli eritmasida modifikatsiyalash mahsulotining kimyoviy tuzilishi olingan quyidagicha sxema bo'yicha tuzilgan degan xulosaga kelindi:



2.3. Nitroning butanol ishtirokida geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyasi

PAN nitron tolasining geksametilendiaminni faqat yuqori haroratlarda erita oluvchi organik erituvchilar ishtirokida modifikatsiyasi o'tkazildi. Geksametilendiaminning organik erituvchisi sifatida keng nisbatda va turli haroratlarda gomogen eritmalar hosil qiluvchi butanol taniab olindi.

Ma'lumki, reagent kontsentratsiyasi geterofazali jarayonlarga sezilarli ta'sir qiladi. Geksametilendiamin kontsentratsiyasining 25 dan 50% gacha oshirilishi polimerlanish darajasining 3 marta ortishiga olib keladi. Quyi molekulyar mahsulotning kontsentratsiyasini yanada oshirish prolimeming o'zgarishiga amalda ta'sir qilmaydi. Shuning uchun PAN tolalar modifikatsiyasini keyingi tadqiqotlari [GMD]=50% kontsentratsiyasida amalga oshirildi. Xuddi shunday holat PAN ning geksametilendiamin suvli eritmaları bilan ta'sirlashuvida kuzatilganligini ham qayd etish lozim.

Modifikatsiyalangan tolalarning statik almashuv sig'imi qiymatining turli haroratlarda reaksiya davomiyligiga bog'liq. Reaksiya davomiyligi va haroratning ortishi bilan hosil bo'lgan sorbentlarning statik almashuv sig'imi ortib boradi. Bunda maksimal almashuvga 6 soat davomida erishiladi va reaksiya davomiyligining cho'zilishi amalda statik almashuv sig'imining ortishiga olib kelmaydi. Ammo reaksion aralashmaga gidroksilamin qo'shilganda 2 soatda statik almashuv sig'imining maksimal qiymatiga erishiladi.

Reaksion aralashmaga gidroksilaminning qo'shilishi almashinish darajasining va mos ravishda statik almashuv sig'imi qiymatining ortishiga olib keladi. Masalan, sorbentning statik almashuv sig'imi qiymati 100'S da katalizatorsiz (gidroksilamin) 0,4 mg-ekv/g ga teng, gidroksilaminkatalizator sifatida qo'shilganda 3,2 mg-ekv/g gacha ortishiga olib keldi.

Shunday qilib, nitron tolasining butanol ishtirokidagi modifikatsiyalanish reaksiyasi qonuniyatlari geksametilendiamin suvli eritmalaridagidan amalda farq qilmasligini qayd etish lozim.

Geksametilendiamin bilan butanol muhitida modifikatsiyalangan PAN- tolalardan olingan sorbent ionit tarkibida turli asos xossali funktsional guruhlar borligi aniqlandi.

Olingan ionitni NaCl ning 0,1 n suvli eritmasiga botirib qo'yilganda muxit pHi keskin ortib ketishi kuzatildi (eritma pH i 6,5 dan 10,71 gacha ortadi). NaCl ning 0,1 n suvli eritmasini HCl bilan titrlanganda sorbentning NaCl bo'yicha almashuv sig'imini aiqlash imkoni tug'ildi va 1,6 mg-ekvG' ga tengligi aniqlandi.

Hosil bo'lgan modifikatsiyalangan tolalar dastlabki tolaning erituvchilari bo'lgan dimetil form am id (DMF) va dimetilatsetamidda hamda kislot va asoslarning suvli eritmalarida erimaydi. Bu esa tolani dixlor etan ishtirokida etilendiamin bilan modifikatsiyalanganda uning makromolekulalarida choklanish jarayonlari ketganligi va ionogen guruhlarining hosil bo'lganligidan dalolat beradi. Olingan natijalar poliakrilonitril tolalarni ishlab chiqarishda arzon reagentlar bo'lgan geksametilendiamin va butanol bilan anionalmashuvchi sorbent materiallar yaratish maqsadida kimyoviy modifikatsiya qilish imkonini ochib berdi.

Olingan ionitni 0,1 n geksametilendiamin suvli eritmasiga botirib qo'yilganda eritma muhitining ortishiga olib keldi. NaCl ning 0,1 n eritmasi bilan sorbentning statik almashuv sig'imi 1 tengligi aniqlandi.

Potentsiometrik titrlash natijalari butanol muhitida geksametilendiamin bilan modifikatsiyalangan makromolekulada kusiz va kuchli asos guruhlar mavjudligini tasdiqladi. Ularning statik almashuv sig'imi mos ravishda 1,8 va 1,6 mg-ekvG'g ni tashkil etdi. Natijada nitron tolalarning organik muhitda olib borilgan modifikatsiyasida kuchli asos qoldiqlari suvli muhitdagi sintezidagidan ko'pligi ma'lum bo'ldi.

Nitron poliakrilonitril tolalarning kimyoviy o'zgarishlariga doir ma'lumotlarni umumlashtirib, PAN tola nitril guruhlarining turli azot saqlovchi asoslar bilan o'zaro ta'sirlashish reaksiya qobiliyati anionalmashuvchi sorbent materiallarni olish imkonini ochib berganligini qayd etish lozim. Bunda yangidan hosil bo'lgan funktsional guruhlar tabiati, ularning asos xossasi va ionalmashish sig'imi aminlovchi agentlar tabiati, reaksiyani amalga oshirish sharoiti, vanna moduli va haroratga bog'liq bo'ladi.

Nitron tolaning gidroksilamin, gidrazin, geksametilendiamin va etilendiamin bilan o'zaro ta'sirlashuviga yuqoridagi omillarning ta'siri sistematik tadqiq qilindi. Bunda

tarkibida ham kuchsiz asos, ham kuchli asos tabiatli guruhlar tutgan anionalmashuvchi tolasimon materiallar hosil bo'ladi, gidrazinlash va gidroksilaminlash esa kuchsiz asos tabiatli funktsional guruhlar tutgan ionitlar hosil bo'lishiga olib keladi.

-CN guruhلامي qisman gidrolizlab oldindan faollantirib olishpoliakrilonitril tolalar modifikatsiyasining samaradorligini oshirish uchun zarur sharoitlardan biri ekanligi ko'rsatib berildi.

PAN tolalarini GMD ishtirokida modifikatsiyalash mahsulotlari ionalmashinish va kompleks hosil qilish kabi spetsifik xossalarni namoyon qilish xususiyatlarni e'tiborga olib "Nitron" tolasini choklovchi agentlar ishtirokida gidroksilamin bilan modifikatsiyalash sharoitlarini o'rgandik. Choklovchi agent sifatida reaksion aralashmaga gidrazingidroxlorid qo'shildi, bunda polimerning strukturasi uch o'lchamli to'r hosil bo'ldi va uning kimyoviy barqarorligi ortdi.

"Nitron" tolasini modifikatsiyalashdan oldin 1 normal natriy gidroksid eritmasi bilan 90°C da faollantirib olindi (nitron-G tolasini). Tolani gidroksilamin bilan modifikatsiyalash 5% li dimetilformamid ishtirokida amalga oshirildi. Aralashmada oz miqdor DMF suvli eritmasi bo'lishi reaksiyaning tezlashishi va polimerning butun massasi bo'ylab bir tekis ketishini ta'minlovchi bo'kishga yordam beradi. Gidroksilaminni dastlab natriy ishqori bilan gidroksilaminsulfat tuzini neytrallashtirish asosida olindi. Bunda reaksion eritma muhitining pH qiymati 8-8,5 ga teng bo'lib, 1-2 soat davomida ham o'zgarmadi. PAN tolasini modifikatsiyalash darajasining baholash omili bo'lib, uning 0,1 N xlorid kislotaga nisbatan statik almashuv sig'imi xizmat qildi.

Kimyoviy tolani gidroksilamin bilan modifikatsiyalashning optimal haroratini aniqlash uchun modifikatsiyaning kinetik egrilari 60°C dan 100°C gacha harorat oralig'ida olib borildi. Yana hosil bo'lgan amin gurhlarni miqdoriy jihatdan aniqlash tsian guruhlarining ionalmashuvchi funktsional guruhlarga almashinish darajasini tavsiflab berishi uchun alohida sharoitlar talab etganligi uchun statik almashuv sig'imi usulidan foydalandik.

Harorat va reaksiyaning davomiyligi oshirilsa, olingan tolalarning statik almashuv sig'imi qiymati ortadi. 90°C dan yuqori haroratda olib borilgan reaksiyada statik almashuv sig'imi qiymati pasayishi kuzatiladi. Demak, 90 °C reaksiyaning borishi uchun eng qulay harorattir. Aynan shunday holat bilan tipli pan tolasini gidroksilamin bilan modifikatsiyalashda ham kuzatilgan. 90°C dan yuqori haroratda olib borilgan reaksiyada

anionalmashuv sig'imi qiymatining pasayishini mualliflar hosil bo'lgan amidoksim guruhlarining gidrolizi bilan izohlaydilar.

Nitron poliakrilonitril tolalarning kimyoviy o'zgarishlariga doir ma'lumotlarni umumlashtirib, PAN tola nitril guruhlarining turli azot saqlovchi asoslar bilan o'zaro ta'sirlashish reaksiyon qobiliyati anionalmashuvchi sorbent materiallarni olish imkonini ochib berganligini qayd etish lozim. Bunda yangidan hosil bo'lgan funktsional guruhlar tabiati, ulaming asos xossasi va ionalmashish sig'imi aminlovchi agentlar tabiati, reaksiyani amalga oshirish sharoiti, vanna moduli va haroratga bog'liq bo'ladi. Nitron tolaning gidroksilamin, gidrazin, geksametilendiamin va etilendiamin bilan o'zaro ta'sirlashuviga yuqoridagi omillarning ta'siri sistematik tadqiq qilindi. Bunda tarkibida ham kuchsiz asos, ham kuchli asos tabiatli guruhlar tutgan anionalmashuvchi tolasimon materiallar hosil bo'ladi, gidrazinlash va gidroksilaminlash esa kuchsiz asos tabiatli funktsional guruhlar tutgan ionitlar hosil bo'lishiga olib keladi.

PAN ning -CN guruhلامي qisman gidrolizlab oldindan faollantirib olishpoliakrilonitril tolalar modifikatsiyasining samaradorligini oshirish uchun zarur sharoitlardan biri ekanligi ko'rsatib berildi.

PAN ning GMD bilan modifikatsiyasida harorat ortishining olingan tolalarning statik almashuv sig'imiga ta'siri maksimum orqali o'tadi. Qolgan barcha tadqiq qilingan sistemalarda statik almashuv sig'imning ma'lum qiymatgacha ortishi kuzatiladi. Ushbu sistemalarda statik almashuv sig'imning azotsaqlovchi asoslar kontsentratsiyasi va vanna moduliga sezilarli bog'liqligi kuzatildi. Shu bilan birga olingan ionalmashuvchi tolalaming kimyoviy tuzilishi, strukturasi va fizik-kimyoviy xossalariga modifikatsiyalovchi agentning tabiati va reaksiya sharoiti ham ta'sir qiladi. Shuning uchun modifikatsiyalangan tolalaming kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari va ularning ionalmashuv, termik barqarorlik, kimyoviy barqarorlik, solishtirma sirti kabi amaliy ahamiyatga ega bo'lgan ekspluatatsion xossalari o'rganildi.

III. TAJRIBA QISMI

3.1.

Ishlatilgan reaktivlarning tavsifi

Tadqiqotlar uchun “Navoiyazot” ishlab chiqarish birlashmasining mahsuloti bo'lgan va 92,5% akrilonitril, 6% metakrilat va 1,5% itakon kislotaning sopolimeri - “Nitron” tolasi ishlatildi. Tolani ishlatishdan oldin uni tarkibida bo'lishi mumkin bo'lgan ishlab chiqarish qo'shimchalaridan tozalandi, suv va boshqa inert erituvchilar bilan yuvildi. Tolaning solishtirma mustahkamligi 374- 400 MPA ni tashkil etadi.

Gidroksilamin sulfatning fizik konstantalari esa quyidagicha: $M = 164,14$; $p = 1,216^{10} \text{ g/sm}^3$; $t_s = 170^{\circ}_{\text{parch}}\text{C}$

Gidrazingidroxlorid - $M = 104,97$; $p = 1,42 \text{ g/sm}^3$; $t_s = 198^{\circ}\text{C}$

Geksametilendiamin - ishlatishdan oldin qayta kristallab olindi.

$M = 116,07$; $p = 1,42 \text{ g/sm}^3$; $t_s = 198^{\circ}\text{C}$

Butanol - ishlatishdan oldin haydab olindi, $M = 740,1$; $t_q = 123^{\circ}\text{C}$; $p = 0,7914 \text{ g/sm}^3$

Barcha foydalanilgan reaktivlar ishlatishdan oldin standart usullarda tozalandi.

3.1. Nitron tolasining kimyoviy o'zgarishlarini amalga oshirish metodikasi

Kimyoviy modifikatsiyadan oldin dastlabki "Nitron" tolasi natriy gidroksidning 1 normal suvli eritmasi bilan 90 °C da 3 minut davomida faollantirib olindi.

Gidroksilamin bilan butanol ishtirokida modifikatsiyalash tolaning qisman bo'kishi uchun dimetilformamidning 5% li suvli eritmasida olib borildi. Chunki qisman bo'kish polimerni modifikatsiyalash reaksiyasi butun massa bo'ylab bir tekis ketishini ta'minlaydi. 150 ml hajmli, yumaloq tubli kolbaga tortib olingan 1,0 g tola joylashtirildi, 2 ml dimetilformamidning suvli eritmasi qo'shildi, so'ng 1,6 g 5% li gidroksilamin xlorid va 0,2 g 0,7% li gidrazinxlorid solindi. Reaksiya 90°C da 60 minut davomida reaksion aralashma muhiti 8 va vanna moduli 30 bo'lgan sharoitda olib borildi. So'ng modifikatsiyalangan tolani to neytral muhitga kelguncha suv bilan yuvildi va doimiy og'irlikka kelguncha havoda quritildi va statik almashuv sig'imi ma'lum usullar bilan aniqlandi.

Buning uchun yassi tubli 250 ml hajmli kolbaga analitik tarozida tortib olingan OH⁻ shakldagi 1,0 g anionit joylashtirildi.

Unga byuretkadan 200 ml 0,1 n HCl eritmasi quyildi va doimiy silkitib turilgan holda 24 soatga qoldirildi. Keyingi kuni anionit suyuq fazadan filtrlab ajratib olindi, pipetka bilan 25 ml hajmda filtratdan olindi va 0,1 n natriy ishqori bilan bir necha tomchi aralash indikator qo'shilgan holda titrlandi.

Modifikatsiyalangan tolaning statik almashuv sig'imini (mg-ekv/g da) ushbu formula bilan hisoblab topildi:

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

bu erda, a -titrlash uchun sarflangan 0,1 n NaOH hajmi, ml da;

K₁ - 0,1nHCl ning normalligiga tuzatma;

K₂ - 0,1n NaOH ning normalligiga tuzatma;

0,0036 - 0,1nHCl ning titri;

36.5 - HCl ning molekulyar massasi; g - anionit namunasi tortimi, g.

So'ng modifikatsiyalangan tolaning NaOH ga nisbatan statik almashuv sig'imi (mg-ekv/g da) ni aniqlash uchun OH⁻ shakldagi 1,0 g anionit sorbentga 200 ml 0,1n NaOH quyildi va yana 24 soatga qoldirildi. Keyin eritmani toladan ajratib, 0,1n HCl eritmasi bilan titrlandi. Statik almashuv sig'imi ushbu formula bilan hisoblab topildi:

$$COE = \frac{8 \cdot A \cdot K \cdot 0,00365 \cdot 1000}{36,5 \cdot g} = \frac{8 \cdot A \cdot K}{10 \cdot g} = \frac{2 \cdot A \cdot K}{5 \cdot g}$$

bu erda, a -titrlash uchun sarflangan 0,1n HCl ning hajmi, ml da;

K- 0,1n HCl ning normalligiga tuzatma;

0,0036 - 0,1 n HCl ning titri;

36.5 - HCl ning molekulyar massasi; g - anionit namunasi tortimi, g.

Choklangan polimerlar faol zanjirining o'rtacha molekulyar massasi (M_0) viskozimetrik usul bilan aniqlandi.

Buning uchun dastlab yuqoridagi usul bilan Xaggins parametri (%) qiymati topildi va turli sharoitlarda olingan polimerlarning bo'kish darajasi aniqlandi. Olingan qiymatlar quyidagi formulada foydalanildi:

$$M_0 = \frac{\rho_2 V_1 \left[(g_{2m} + 1)^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{2(g_{2m} + 1)^{-1}} \right]}{\ln \left(\frac{1}{g_{2m}} + 1 \right) - (g_{2m} + 1)^{-1} - x_1 (g_{2m} + 1)^{-2}}$$

V_1 q erituvchining molyar hajmi, g_{2m} - bo'kish darajasi, ρ_2 - polimerning zichlig, x_1 - Xaggins parametri, poliakrilonitril-dimetilformamid sistemasi uchun 0,29 ga teng bo'ladi. O'rtacha molekulyar massani bilgan holda choklanish darajasi, ya'ni fazoviy to'rning bog'lamlari orasidagi bo'laklarning o'rtacha sonini aniqlash mumkin.

Modifikatsiyalangan PAN - polimer tolasining bo'kishini aniqlash. PAN - tolasining bo'kishini "yaxshi" erituvchida gravimetrik usulda aniqlandi. Bo'kishni miqdoriy tavsiflash uchun har bir belgilangan vaqt qiymati τ uchun bo'kish darajasi formula bilan aniqlandi:

$$\alpha(\tau) = m(\tau) - mG'm$$

bu erda $\alpha(\tau)$ - namunaning vaqtning fiksirlangan qiymatlari uchun bo'kish darajasi; $m(\tau)$ - bo'kkan polimemning vaqtning fiksirlangan qiymatlari uchun massasi; m - dastlabki namuna massasi.

Bo'kish koeffitsienti g_{2m} ushbu formula bilan hisoblab topildi:

$$g_{2m} = \frac{g_{2m} - g_2}{g_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_0} + 1$$

g_2 - choklangan quruq polimemning massasi; g_{2m} - choklangan polimemning bo'kkandan keyingi massasi; ρ_2 va ρ_0 - mos holda polimer va erituvchining zichliklari. m - indeksi ayni ko'rsatkich muvozanat holatdagi o'lchangan bo'kish uchun tegishli ekanligini ko'rsatadi.

XULOSALAR

1. “Nitron” poliakrilonitril tolasi ikki negizli organik azotli asos - geksametilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyalandi.
2. Modifikatsiyalovchi agentning tabiati va reaksiya sharoitiga bog'liq bo'lgan strukturalangan, tarkibida ham kuchli asos, ham kuchsiz asosli funktsional guruhlar tutgan, bir necha marta ishlatilish imkoniga ega bo'lgan anionalmashuvchi tolasimon materiallar olindi.
3. Kimyoviy o'zgarishni tezlatish uchun poliakrilonitril tolalarni nitril guruhlarini qisman gidrolizlab, oldindan faollantirib olish kerakligi aniqlandi.
3. Oz miqdorda qo'shilgan gidroksilamin poliakrilonitril tolalaming kimyoviy modifikatsiyasiga katalitik ta'sir etishi ko'rsatib berildi.
4. Modifikatsiyalangan tolalaming kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari, jumladan, olingan yangi polimer tolalar-ionitlaming statik almashuv sig'imi, bo'kish darajasini aniqlandi.

ADABIYOTLAR ROYXATI:

1. Мусаев У.Н. Новые функциональные полимеры // «Полимерлар хакидаги фан XXI аср бусагасида» халқаро симпозиумнинг маърузалар баёни (Тошкент, 20-22 октябрь, 1999 й)- Тошкент: 1999.-13-14 б.
2. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы производства// Хим. волокна.-1997.-№6.-С.3-7.
3. Мусаев У.Н., Хакимжанов Б.Ш., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Ильинский И.И., Бекжанова Е.Е. Применение волокнистых сорбирующих материалов для очистки воды от вредных компонентов // Проблемы питьевого водоснабжения и экологии. - Ташкент: Университет, 2002.- С.117-130.
4. Немилов Т.В., Емец Л.В., Немилов В.Н., Начинных О.И. Новые комплексообразующие сорбенты на основе ПАН - волокон. // Хим. волокна. -1997. -№6, -С.22-27.
5. Зверев М. П. Работы с особыми свойствами Хемосорбционные волокна. - М.: -Химия, 1981. -192 с.
6. Вольф Л.А. Волокна с особыми свойствами. -М.: -Химия, 1980. -240 с.
7. Аскарров М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993.
8. Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Курбанов Ш.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Полимерлар кимёсидан практикум. Т., Университет, 2001
9. Захаров С.В., Зверев М.П. Очистка питьевой воды хемосорбционными волокнистыми материалами ВАО Н // Экология и промышленность России.-1998.-Январь.-С.17-19.
10. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы производства // Хим. волокна.-1996.-№6.-С.22-27.
- П. Немилов Т.В., Емец Л.В., Немилов В.Н., Начинных О.И. Новые комплексообразующие сорбенты на основе ПАН-волокон // Хим. волокна.- 1997.-№6.-С. 3-7.
12. Мирошник Л.В., Коровникова Н.И. Ионнообменные и кислотные свойства сорбентов на основе полиакрилонитрильных волокон // Функциональные мембраны.-1998.-Т.5.-№2.- С.270-273.
- И. Корпачёва Г.П., Земцов Л.М., Бондаренко Т.Н., Литманович А.Д., Платэ Н.А. О формировании сопряжённых связей $C^{\wedge}N$ и их превращение при щелочном гидролизе полиакрилонитрила // Высокомолекуляр. соед.-2000.- Т.42А.-№6.-С.954-960.
14. Румынская М.Г., Агранова С.А., Романова Е.П., Френкель С.Я. Автоигибирование реакции щелочного гидролиза полиакрилонитрила // Высокомолекуляр. соед.-2000.-Т.42В.-№8.-С. 1424-

15. Arkady D.Litmanovich, Nykolay A.Plate. Ordering ability for the products of polymeranalogous reactions. Hydrollysis of polyacrylonitrile // Book of Abstracts 5th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems (Saint Petersburg, June 20-24, 2005)-С. Петербург: ИВСАНРФ, 2005.-С. L-011.
16. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов -М.: Химия, 1972. - 448 с.
17. Гафурова Д.А., М.Г.Мухамедиев. Модификация полиакрилонитрильного волокна нитрон гексаметилендиамином в среде бутанола // Вестник НУ Уз 2010, №4, с. 59-62
18. Караиванова С., Димов К., Бадев А. Модификация полиакрилонитрильных волокон гидразингидратом // Хим. и инд. -1983. -№1. -С.23-26.
19. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Химическая модификация полиакрилонитрильных волокон аминами// «Полимерлар хакидаги фан XXI аср бўсагасида» халқаро симпозиумининг маърузалар баёни (Ташкент, 20-22 октябрь, 1999 й) - Тошкент: 1999.-63-64
20. Carraher C.E., Wang L.S. Sunthesis of poly (-O-acylsylfonylamideoxides) from poly (acrylonitrile)//J. Makromol. Sci., 1973, V.A7, p.513-521.
21. Мусаев У.Н., Хакимжанов Б.Ш., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Ильинский И.И., Бекежанова Е.Е. Применение волокнистых сорбирующих материалов для очистки воды от вредных компонентов// В кн.: Проблемы питьевого водоснабжения и экологии. -Ташкент: Университет, 2002.-С.117-130.
22. Мамедов М.Ф., Серебряков Б.Р., Бунят-Заде А.А., Дадашев Т.Б. Исследование кинетики щелочного гидролиза полиакрилонитрила. // Высокомолек. соедин.-1972,-т. 14А, №1,С. 107-111.
23. Харитонов В.Н., Дорофеев С.П., Пустильник М.С., Фролова С.С. К вопросу омыления полиакрилонитрила. // Изв. вузов. Химияи хим.технол., 1972,т.15,№1,С.311-313.
24. Soler J., Baldrian J. Diestructurevonteilweisehydrolysiertempolyacrylonitrile // J., Angew. Makromol. Chem., 1976, № 49, P.49-58.
25. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. // Хим. волокна.- 1997. -№6, -С.3-7.
26. Мирошник Л.В., Коровникова Н.И. Ионнообменные и кислотные свойства сорбентов на базе полиакрилонитрильных волокон // Функциональные мембраны. -1998,-5, №2, С.270-273.
27. Немилов Т.В., Емец Л.В., Немилов В.Н., Начинных О.И. Новые комплексообразующие сорбенты на основе ПАН - волокон. // Хим. волокна. -1996. -№6, -С.22-27.
28. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. -М.: -Химия, 1981. -192 с.

29. Гафурова Д.А. Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. , Мусаев У.Н. Способ получения волокнистого анионита. // Патент № IAP 02518 (Узбекистан).Опубл. 21.10.2004.
30. Carraher C.E., Wang L.S. Synthesis of poly (-O-acylsulfonylamideoxides) from poly (acrylonitrile)//J. Makromol. Sci., 1973, V.A7, p.513-521.
31. Кулинский Д.А., Емец Л.В., Котецкий В.В., Вольф Л.А. Модифицирование полиакрилонитрила и волокон на его основе гидроксиламином. //Хим. волокна. -1976. -№6. -С.21-22.
-
-

Пакшвер Э. А., в кн.: Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К. Е. Перепелкина, М., 1973;

Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 702-10;

Циперман В. Л., Нестерова Л. П., Полиакрилонитрильные волокна (типы, свойства, области применения, производители), Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. Синтетические волокна. М., 1984.



Нитрон толасининг турли мухитларда гексаметилендиамин билан кимёвий модификацияси асосидаги модификацияланган янги полимер толалар-сорбент ионитлар юкори солиштирма сиртга эга булганлиги туфайли хаво ва сувли мухитдаги токсик (захарли) моддаларнинг энг кам микдорида хам катта тезликдаги сорбцион ва десорбцион жараёнларни ўтказиш имконини беради.

Ушбу битирув малакавий ишда полиакрилонитрил толасининг гексаметилендиамин билан кимёвий модификацияси урганилди. Ҳосил килинган комплекс полимер тол ал ар гидрометаллургияда металл ионларини концентрлаш, таркибида зарарли оғир металллар ионларини тутган колдикларни бартараф этишда ионалмашувчи тола вазифасини бажаради.



Тадқиқотлар олиб борилган жой. Тадқиқотлар “Умумий кимё ва кимёвий технология” кафедраси 535 ва 541 лабораторияларида олиб борилди. Олиб борилган тадқиқотлар давомида олинган натижалар қиёсий ўрганилди.

Қўлланиш соҳаси. Тадқиқот натижаларидан нитрон асосидаги ионалмашувчи ПАН толаларидан оқава сувлар ва атроф-мухитни токсик моддалардан тозаловчи материаллар ишлаб чиқаришда кўп микдорда фойдаланиш мумкин.

