

O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc 03/30.12.2019. K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH
ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH

O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

QURBONOV HAKIMXON G'OLIBOVICH

**POLIAKRILONITRIL ASOSIDA TOLASIMON POLIFUNKSIONAL ION
ALMASHINUVCHI MATERIALNING OLINISHI VA XOSSALARI**

02.00.06 – Yuqori molekulyar birikmalar

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2024

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasи**

**Содержание автореферата диссертации на соискание ученой степени
доктора философии (PhD) по химии**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on Chemical
Sciences**

Qurbanov Hakimxon G‘olibovich

Poliakrilonitril asosida tolasimon polifunktional ion almashinuvchi
materialning olinishi va xossalari..... 5

Курбонов Хакимхон Голибович

Получение и свойства волокнистого полифункционального
ионообменного материала на основе полиакрилонитрила..... 21

Qurbanov Hakimkhon Golibovich

Production and properties of fibrous polyfunctional ion exchange material
based on polyacrylonitrile..... 39

E’lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc 03/30.12.2019. K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH
ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

QURBONOV HAKIMXON G'OLIBOVICH

**POLIAKRILONITRIL ASOSIDA TOLASIMON POLIFUNKSIONAL ION
ALMASHINUVCHI MATERIALNING OLINISHI VA XOSSALARI**

02.00.06 – Yuqori molekulyar birikmalar

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2024

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lif, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiyasi komissiyasida B2023.2.PhD/K438 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya O'zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.ik.-kimyo.nuu.uz) va "ZiyoNET" axborot-ta'lif portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Rustamov Maxammasidik Kukanbayevich
kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD)

Rasmiy opponentlar:

Rafikov Adxam Salimovich
kimyo fanlari doktori, professor

Kurbanbayev Shuxrat Ergashevich
texnika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Toshkent kimyo-texnologiya instituti

Dissertatsiya himoyasi O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengash asosidagi bir martalik Ilmiy kengashning 2024 yil "06" aprel soat 9⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi (Manzil: 100174, Toshkent shahri, Universitet ko'chasi, 4-uy. Tel.: (+99871) 246-07-88; faks: (+99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

Dissertatsiya bilan O'zbekiston Milliy universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (22 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 100174, Toshkent shahri, Universitet ko'chasi, 4-uy. Tel.:(+99871) 246-67-71; 277-12-24; faks: (+99871) 246-07-88; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil "20" mart kuni tarqatildi.

(2024 yil "11" mart dagi 15 - raqamli reestr bayonnomasi).

Z.A.Smanova

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
asosidagi bir martalik ilmiy kengash
raisi k.f.d., professor

N.X.Qutlimurotova

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
asosidagi bir martalik ilmiy kengash
ilmiy kotibi k.f.d., dotsent

M.G.Muxamediyev

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
asosidagi bir martalik ilmiy kengash
ilmiy seminar raisi k.f.d., professor

KIRISH (falsaфа doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Jahonda ilmiy-texnikaviy taraqqiyot natijasida, shuningdek, iqtisodiyot tarmoqlari, ayniqsa, sanoat ishlab chiqarishning jadal rivojlanishi natijasida atrof-muhit obyektlariga (havo, suv, yer, tuproq va h.k.larga) antropogen va boshqa salbiy ta'sir qiluvchi omillar ta'siri ortib bormoqda. Ushbu muammolarni hal qilishda ion almashinuvchi texnologiyalarning rolini belgilash, tarkibida turlicha xossaga ega bo'lgan guruhlarni tutuvchi sorbentlar olishning zamonaviy usullarini aniqlash, ushbu sorbentlarning fizik-kimyoviy xususiyatlarini, jumladan, sorbsion xossalarini tadqiq qilish dolzarb hisoblanadi. Xususan, ionalmashinuvchi materiallarni sanoat suvini tozalashga va tayyorlashga, gidrometallurgiyaning texnologik eritmalari hamda chiqindi suvlari tarkibidan rangli, kamyob va qimmatbaho metallarni ajratib olishga, sanoatning gaz-havo oqimlarini zararli moddalardan tozalashga joriy qilish muhim ahamiyatga egadir.

Bugungi kunda dunyoda bir qator ustuvor yo'naliishlarda ionitlarni sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalarini, kimyoviy tarkibi va tuzilishini zamonaviy usullar yordamida tadqiq qilish, fizik-mexanik, selektivlik xossalarini tahlil qilish va sanoat miqyosida ishlab chiqarish usullarini takomillashtirish bo'yicha tadqiqotlar olib borish katta ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Mamlakatimizda atrof-muhitni muhofaza qilish, tabiiy resurslardan oqilona foydalanish, sanitariya va ekologik holatni yaxshilash sohasida, shuningdek, import o'rnini bosadigan mahalliy xom ashyolar asosida milliy mahsulotlar olish, amaliyatga tatbiq etish bo'yicha muhim natijalarga erishilgan. 2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida "Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta'minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan sanoat siyosatini davom ettirib, sanoat mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmini 1,4 barobarga oshirish"ga yo'naltirilgan maqsadlar belgilab berilgan¹. Shu maqsadga erishishda mahalliy xomashyolar asosida yangi import o'rnini bosuvchi ionitlar olish va ularning yordamida birlamchi hamda ikkilamchi xom ashyolarni chuqur qayta ishlash orqali qo'shilgan qiymatli yangi mahsulot turlarini ko'paytirish asosiy masalalardan hisoblanadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi "2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-sonli Farmoni, O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020-yil 12-avgustdagagi PQ-4805-sonli "Kimyo" va "biologiya" yo'naliishlarida uzlusiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi Qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'naliishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. Kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalar ustuvor yo'naliishlariga muvofiq bajarilgan.

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 6-iyuldagagi PF-60-sonli "2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni.

Muammoning o‘rganilganlik darjasи. Tola ko‘rinishidagi poliakrilonitril (PAN) dunyoda ko‘p ishlab chiqariladigan, turli sohalarda keng miqyosda ishlatiladigan ko‘p tonnajli polimer, shuning uchun ilmiy adabiyotlarda ko‘plab ishlar unga bag‘ishlangan. Ionit va polikompleksonlar hosil bo‘lishi hamda xossalaringiz fizik-kimyoviy jihatlari bo‘yicha tadqiqotlar AQSH, Rossiya, Xitoy, Koreya, Yaponiya, Belorussiya va boshqa mamlakatlardagi olimlar tomonidan olib borilgan. Xususan, taniqli olimlar Y.N.Zilberman, M.P.Zverev, L.A.Volf, V.S.Soldatov, S.A.Simanova, L.S.Wang, C.E.Carraher, B.E.Geller, Inamuddin Mohammad Luqmanlar tomonidan PANni modifikatsiyalash, xossalarni yaxshilash va uning ishlatilish sohalarini kengaytirish borasida bir qator ilmiy hamda amaliy ishlar amalga oshirilgan.

O‘zbek olimlaridan K.S.Axmedov, M.A.Asqarov, A.T.Jalilov, O‘.N. Musayev, Sh.A.Qurbanov, T.M.Babayev, B.Sh.Hakimjanov, M.G.Muxamediyev, T.X.Raximov, D.A.Gafurova, N.T.Kattayev, D.J.Bekchanov va boshqa olimlarning olib borgan ilmiy izlanishlari alohida ahamiyatga ega. Ular PANning nitril guruhini kimyoviy modifikatsiyalash yo‘nalishida olib borgan ilmiy ishlarida ionalmashuvchi polimerlar va polikompleksonlarning sintezi, fizik-kimyoviy xossalari hamda ularning ishlatilish sohalarini aniqlashda keng qamrovli ilmiy tadqiqotlarni amalga oshirganlar.

Respublikamizda ishlab chiqariladigan polimerlar asosida ion almashinuvchi guruhlar tutgan yangi turdagи tolasimon polikompleksonlar olish, fizik-kimyoviy xossalarni tadqiq qilish, maxsus kompleks xossaga ega bo‘lgan polimer materiallar yaratishga katta e’tibor qaratilmoqda.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta’lim yoki ilmiy tadqiqot muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari rejalar bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti O‘zbekiston Milliy universitetining ilmiy tadqiqot ishlari rejasining PZ-20170925290 “Mahalliy xomashyolar asosida ionitlar olish va ularni sanoat chiqindilaridan rangli va kamyob metallarni sorbsiyalashda qo‘llash” (2018-2020-yy.) amaliy loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi poliakrilonitril asosida tolasimon polifunksional ion almashinuvchi materialning olinishi va xossalarni tadqiq qilishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

nitron tolasini trietanolamin(TEA) bilan kimyoviy modifikatsiya qilish yo‘li bilan tolasimon polifunksional anion almashinuvchi sorbent(PAN-TEA) sintez qilish va sorbent sintezi uchun optimal sharoitlarni aniqlash;

sintez qilingan anionalmashuvchi sorbentni potensiometrik titrlash va olingan natijalar asosida uning tarkibidagi funksional guruhnинг tabiatini asoslash;

olingoan anion almashinuvchi sorbentni dimetilformamidda bo‘kish jarayonini o‘rganish va to‘r parametrlarini aniqlash;

dastlabki va trietanolamin bilan modifikatsiyalangan poliakrilonitrilni IQ-spektrlarini olish hamda tahlil qilish;

sintez qilingan ion almashtiruvchi sorbentlarga dixromat va molibdat ionlarining suvli eitmalaridan sorbsiya jarayonining kinetikasi hamda termodinamikasini o‘rganish;

texnologik eritmalaridan molibdat ionlarini sorbsiyalash jarayonini tadqiq qilish;

nitron tolalarini trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiya qilib olingan polimer asosida qiyin yonuvchan(QY) material olish;

oligan QY-PAN materialning yonuvchanlik xossalarini, ya’ni tutun hosil qilish koeffitsiyenti, cheklovchi kislorod indeksi va termogravimetrik analiz usullari yordamida tadqiq qilish.

Tadqiqotning obyekti sifatida poliakrilonitril tolsi (“nitron”), trietanolamin, ortafosfat kislota, anion almashuvchi materiallar, qiyin yonuvchi materiallar, kislotalar va ishqorlar olingan.

Tadqiqotning predmeti polimerni kimyoviy modifikatsiyalash, sorbsiya va desorbsiya jarayonlari, regeneratsiyasi, jarayonlar kinetikasi va termodinamikasi hamda yonuvchanlik xossalaridan iborat.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqotlar jarayonida IQ-, UB-spektroskopiya, rentgen fazali difraktometr (X-ray Diffraction), termogravimetrik analiz (TGA), differensial skanerlovchi kalorimetriya (DSC), potensiometriya, cheklovchi kislorod indeksi, sorbsiya jarayonlarini o’rganishda Lengmyur, Temkin va Freyndlix nazariyalari hamda psevdo-birinchi va psevdo-ikkinchi tartibli kinetik modellari kabi zamonaviy nazariy hamda eksperimental tadqiqot usullari qo’llanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

poliakrilonitrilli nitron tolasini trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiyalash orqali tarkibida gidroksil hamda uchlamchi aminoguruuhlar tutgan tolasimon sorbent sintez qilingan;

trietanolaminning nitron tolsi bilan o’zaro ta’sirida to’rsimon strukturaning shakllanishi va bu jarayonda makromolekulalararo tarmoqlanishning kuchayganligi aniqlangan;

sintez qilingan sorbentlarning suvli eritmalaridan bixromat, molibdat ionlarini sorbsiyalanishining kinetikasi va termodinamikasini tadqiq qilish orqali ushbu jarayonlarning ifodalovchi parametrлari hamda sorbsiyalanish mexanizmlari aniqlangan;

ilk bora poliakrilonitiril va trietanolamin asosida olingan polimer materialdan fosfor tutgan qiyin yonuvchan material olingan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

poliakrilonitiril tolasini trietanolamin bilan modifikatsiyalab ko‘p funksionalli yangi ionit olingan;

poliakrilonitril tolsi asosida olingan anionitni “Olmaliq KMK”ning texnologik eritmalarini va oqava suvlari tarkibidan molibden, reniy va selen metallarini ajratib olishda qo’llash mumkinligi aniqlangan;

PAN-TEA asosida yangi qiyin yonuvchi tolasimon materiallar sintez qilingan va yong‘in xavfsizligi amaliyatiga tadbiq qilish imkoniyatlari aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi poliakrilonitiril asosida sintez qilingan anion almashinuvchi materiallarning hosil bo‘lishi va xossalarini tadqiq qilish orqali olingan natijalar IQ-, UB-spektroskopiya, potensiometrik titrlash, termogravimetrik analiz, differensial skanerlovchi kalorimetriya, cheklovchi kislorod indeksi kabi zamonaviy usullar yordamida natijalar olinganligi bilan asoslanadi. Shuningdek,

ionitlarga turli ionlarning sorbsiya kinetikalari va termodinamikalaridan olingan natijalarning zamonaviy kompyuter texnologiyasi yordamida hamda statistika usullari bilan matematik tahlil qilingani bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati ionit sintezi yo‘nalishi bo‘yicha yangi uslubiy yondashuvlardan foydalanish, shuningdek, xrom va molibdenga selektiv ion almashinadigan sorbentlarni hamda sintetik tolali polimerlar asosida yonishi qiyin bo‘lgan materiallarni olishning fizik-kimyoviy jihatlarini bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati materiallarning o‘ziga xos xususiyatlari majmuasiga ega bo‘lgan nitron tolosi asosida yangi ion almashinadigan polimerga sanoat oqava suvlaridan past konsentratsiyadagi molibdat va bixromat ionlarini ajratib olish, yangi turdagiligi qiyin yonuvchi tolasimon materiallar sintez qilinishi, shuningdek, yong‘in xavfsizligi amaliyatiga tadbiq qilish imkoniyatlari bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Poliakrilonitril tolosi asosida olingan anion almashinuvchi materiallarning fizik-kimyoviy xossalari va ishlatilish sohalari bo‘yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

PAN-TEA anioniti sulfat kislotali texnologik eritma tarkibidagi Mo, Re va Se ionlarini ajratib olish uchun “Olmaliq kon-metallurgiya kombinati” AJda amaliyatga joriy qilingan (“Olmaliq kon-metallurgiya kombinati” 2023-yil 7-iyundagi 06-23/01-1031-sonli ma’lumotnomasi). Natijada, qo‘sishcha ravishda oyiga 50-60 kg miqdorida kamyob (Mo-337, Re-100, Se-130 mg/l) metallar konsentratini ajratib olish imkonini bergen;

yangi olingan PAN asosidagi noto‘qima materiali O‘zbekiston Respublikasi Favqulodda vaziyatlar vazirligi amaliyatiga joriy qilingan (O‘zbekiston Respublikasi Favqulodda vaziyatlar vazirligining 2023-yil 13-noyabrdagi 5/4/30-3340-sonli ma’lumotnomasi). Natijada, yangi PV=0 toifasiga kiradigan qiyin yonuvchan materiallar yaratishga yordam bergen.

Tadqiqot natijalarining aprobatasiysi. Mazkur tadqiqot natijalari 12 ta, jumladan, 6 ta xalqaro va 6 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruza qilingan hamda muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 18 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 4 ta maqola respublika, 2 ta maqola xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, beshta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovadan iborat. Dissertatsyaning hajmi 112 betni tashkil qiladi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

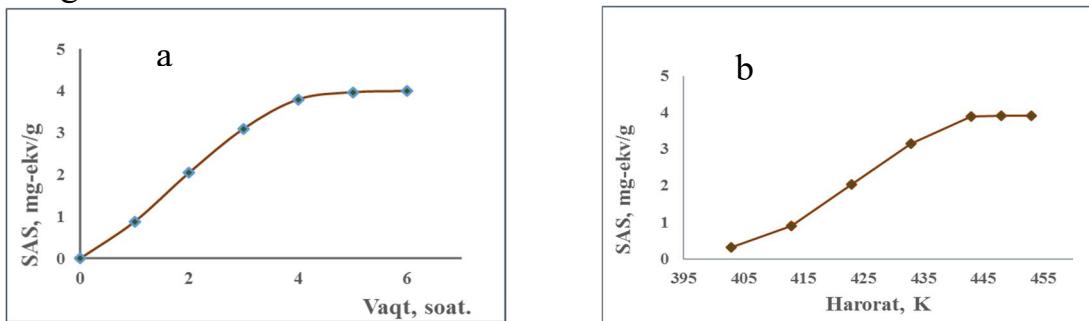
Kirish qismida ishning dolzarbligi, mavzuning yangiligi hamda zarurligi asoslab berilgan, tadqiqot maqsadi va vazifalari ta’riflangan, tadqiqotning obyekti va predmetlari aniqlangan, tadqiqotning O’zbekiston Respublikasi fan va texnologiyasi taraqqiyotining ustuvor yo‘nalishlariga mos kelishi ko‘rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari yoritilgan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, erishilgan natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarini joriy qilinganligi, nashr etilgan ishlar, dissertatsiya tuzilishi va hajmi haqida ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning “**Poliakrilonitril asosida funksional polimerlarning olinishi va fizik-kimyoviy jihatlari (adabiyotlar tahlili)**” deb nomlangan birinchi bobida turli xil polimerlar modifikatsiyalanib tarkibida funksional ionogen guruhi mavjud bo‘lgan sorbentlarning olinishi, fizik-kimyoviy xossalari, funksional guruh tutgan ionitlar sintezida modifikatsiyalash jarayonining optimal sharoitlari, madifikator turlari, sintez qilib olingan ionitlarni sanoatda qo‘llanilish sohalari ko‘rib chiqilgan. Sanoat polimeri poliakrilonitrilni har xil modifikatorlar ishtirokida turli xil sharoitlarda modifikatsiyalab tolasimon ko‘rinishidagi ion almashinuvchi materiallarning sintezi sharhlangan. Poliakrilonitrilning amino guruh tutgan modifikator yoki ligandlar ishtirokidagi reaksiyasi nukleofil almashinish reaksiya mexanizmlari bo‘yicha borishi to‘g‘risidagi ilmiy tadqiqot ishlari ma’lumotlari keltirilgan. Kimyo sanoatida funksional ion almashinuvchi materiallarni maqsadli yo‘naltirish uchun bunday turdagি ionitlarni sintez qilish, qo‘llanilish sohalari bo‘yicha ilmiy-texnik tadqiqot ishlari, ixtiolar o‘rganildi hamda tahlil qilindi. Shuningdek, ushbu bobda oson yonuvchan poliakrilonitril matosidan qiyin yonuvchan matoning olinish usullari, kimyoviy va termik barqarorliklari to‘g‘risida ma’lumotlar keltirilgan.

Poliakrilonitril asosida olingan ionitlarningning o‘ziga xosligi, selektivligi, qo‘llanish sohalarining kengligi, barqarorligi, katalitik, sorbsion xossalalarining yuqoriligi tarkibidagi elektron donor guruhlarga bog‘liq ekanligi o‘rganilgan. Tadqiqot mavzusining dolzarbligi hamda zarurligi asoslangan, belgilab olingan vazifalar, xossalarga tolasimon ion almashinuvchi materiallarning zaruriyati to‘g‘risida xulosalar keltirilgan. Juhon va respublikamiz olimlari tomonidan atrof-muhit hamda ekologiyadagi zarur muammolarni bartaraf etishda poliakrilonitril asosida sintez qilingan sorbentlarning keng ko‘lamda qo‘llanilishi, o‘rni va ahamiyati bo‘yicha olib borilayotgan ilmiy izlanishlar ushbu bobda ko‘rsatib o‘tilgan. Mazkur tadqiqot ishida nazariy va amaliy natijalarning tahlili asosida vazifalar belgilab olingan.

Dissertatsiyaning “**Poliakrilonitrilni trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiyalash asosida anionitlarning olinishi va tuzilishini fizik-kimyoviy tahlili**” deb nomlangan ikkinchi bobida tolasimon poliakrilonitrilni trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiyalab tarkibida amino guruh tutgan anionit sintez qilish jarayonining qonuniyatları bayon qilingan.

Anion almashinuvchi material olish maqsadida poliakrilonitril trietanolamin ishtirokida modifikatsiyalangan va anionit sintez qilish jarayoniga turli xil omillarning ta'siri o'rganilgan. Poliakrilonitrilni modifikatsiyalash reaksiyalari yopiq avtoklavlarda amalga oshirilgan. Poliakrilonitrilni trietanolamin bilan modifikatsiyalash jarayoniga va olingan anionitning statik almashinuv sig'imi(SAS) qiymatini reaksiya olib borish harorati hamda davomiyligiga bog'liqligi 1-rasmda ko'rsatilgan.



1-rasm. PAN-TEA anionitining SAS qiymatini reaksiya olib borish davomiyligiga (a) (harorat 450 K) va haroratiga bog'liqligi (b) (reaksiya davomiyligi 4,5 soat).

Poliakrilonitrilni trietanolamin bilan modifikatsiyalash jarayoniga reaksiya davomiylining ta'siri 1-6 soat vaqt oraliq'ida va harorat o'zgarmas 450K da o'rganilganda, 4,5 soatgacha modifikatsiyalangan anionitning SAS qiymati yuqori ko'rsatkichni, ya'ni 3,95 mg-ekv/gr ga teng bo'ldi. Undan ko'proq vaqtida modifikatsiyalash olib borilganda sintez qilingan anionitning SAS qiymati juda kam miqdorda ortganligi ma'lum bo'ldi va reaksiya davomiylining optimal vaqt 4,5 soat deb belgilab olindi.

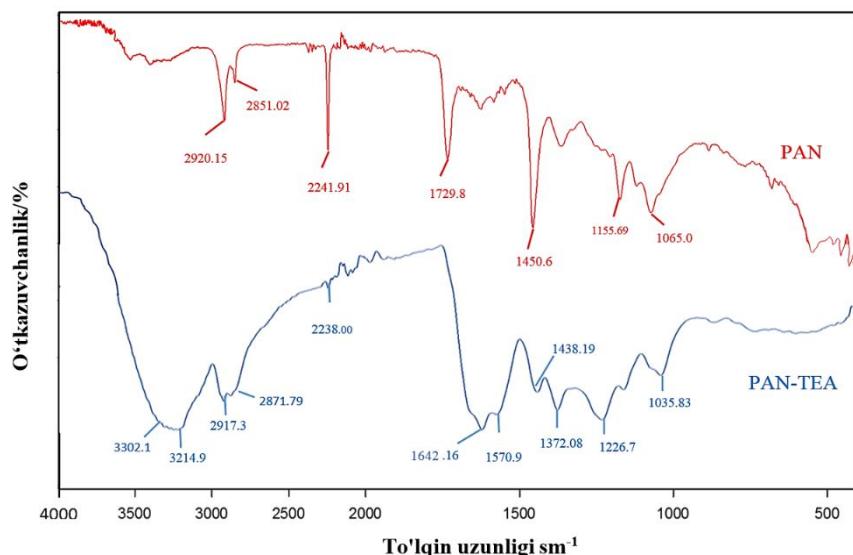
Modifikatsiyalash jarayoni avtoklavda 420-450 K haroratlarda 4,5 soat vaqt davomida poliakrilonitrilni trietanolamin bilan modifikatsiyalab sintez qilindi. Olingan anionitning SAS qiyattalaridan, massa o'zgarishlaridan modifikatsiyalashning optimal harorati topildi. 450 K haroratgacha modifikatsiyalash jarayoni olib borilganda olingan anionitning SAS qiymati ham massa o'zgarishlari ham ortib borgan, undan yuqori haroratlarda esa bu ko'rsatkichlar juda kam miqdorda o'zgargan. Bunga sabab, PAN tarkibidagi -CN guruhlarning deyarli barchasi trietanolamin bilan modifikatsiyalanganligidir. Harorat bo'yicha optimal sharoit 450 K qilib olindi.

Sintez qilingan anion almashinuvchi materialning struktura tuzilishini, funksional guruhlarning holatini tahlil qilish maqsadida, dastlabki mahsulot PAN va trietanolamin bilan o'zgartirib olingan sorbent (PAN-TEA)larning IQ-spektrlari olindi. PAN-TEAning funksional guruhlarini kislota-asoslik xususiyati va fazoviy to'r tuzilishining o'ziga xos xususiyatlari tahlil qilindi. Olingan natijalar 2-3-rasmlar va 1-jadvalda keltirilgan.

Nitronning IQ-spektrini tahlil qilish natijalaridan $V_{-CN}=2242 \text{ sm}^{-1}$, $V_{C-H}=2920 \text{ sm}^{-1}$, $\delta_{CH_2}=1450 \text{ sm}^{-1}$ sohalaridagi yutilish cho'qqilari tegishli ravishda nitron tolasidagi -CN, -CH-, -CH₂- bog'lardagi valent va -CH-, -CH₂- dagi deformatsion tebranishlarga tegishli. Nitron tolesi tarkibiga kiruvchi metilakrilat va itakon kislotalarining karbonil guruhlari uchun $V_{C=O}=1730 \text{ sm}^{-1}$ da valent hamda efir bog'lari uchun $\delta_{C-O-C}=1065 \text{ sm}^{-1}$ da deformatsion tebranishlarga tegishli yutilish cho'qqilari deb izohlash mumkin.

2-rasmdan yana ko‘rinib turibdiki, TEA bilan modifikatsiyadan so‘ng PAN tolasining $V_{CN}=2242 \text{ sm}^{-1}$ dagi $-C\equiv N$ guruhini yutilish intensivligi keskin kamaygan. Bu esa kimyoviy modifikatsiyalanish natijasida $-C\equiv N$ guruhlari reaksiyaga kirishganidan dalolat beradi.

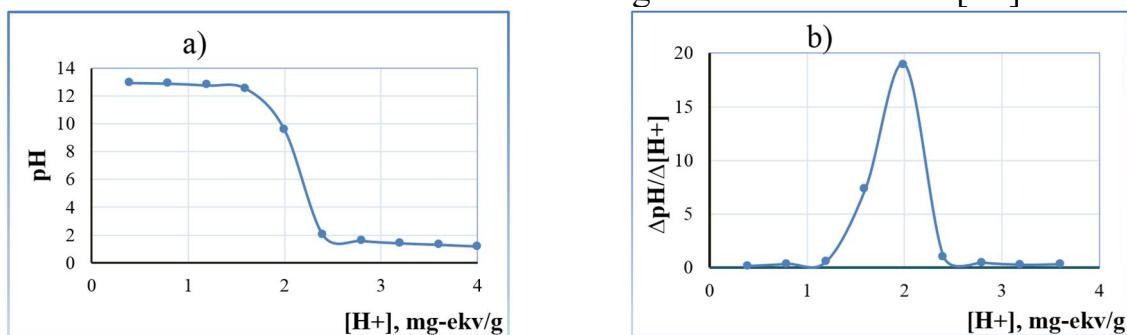
TEA bilan modifikatsiyalangan PAN mahsulotining IQ-spektrini tahlil qilish natijalari quyidagicha: $V_{OH}=3302 \text{ sm}^{-1}$, $V_{N-H}=3215 \text{ sm}^{-1}$, $V_{C=N}=1642 \text{ sm}^{-1}$, $V_{C=N-H}=1571 \text{ sm}^{-1}$, shuningdek, TEA dagi C-N guruhining valent tebranishlari $\delta_{C=N}=1226 \text{ sm}^{-1}$. $3200-3500 \text{ sm}^{-1}$ sohalarda amin va gidroksil guruhlarga tegishli bo‘lgan cho‘qqilarning yoyilib ketishi PAN-TEAdagi -OH guruhlarining vodorodi hamda karbonil guruhlari o‘rtasida o‘zaro vodorod bog‘lari va oz miqdorda namlik borligidan dalolat beradi.



2-rasm. Poliakrilonitril tolesi va poliakrilonitril tola asosida olingan anionitning IQ-spektrlari analizi.

IQ-spektroskopik tahlillari shuni ko‘rsatdiki olingan anionitning tarkibida yangi funksional guruhlar paydo bo‘lgan hamda PAN tarkibidagi $-CN$ guruhlarining intensivligi pasaygan. Bularning barchasi nitron tolasini trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiyalash jarayoni maqsadli amalga oshganligini ko‘rsatadi.

Olingan ionalmashuvchi sorbentning ionogen guruhlarini kislota-asoslik xossalariini tavsiflash maqsadida potensiometrik titrlash o‘tkazildi. Titrlashni alohida tortimlar usulida statik sharoitda amalga oshirildi va bunda $[H^+]$ ionlarining



3-rasm. PAN-TEA anionitini potensiometrik titrlash integral (a) va differensial (b) egrilari.

konsentratsiyasi sorbent tortimlari ustiga har xil miqdordagi 0,1n HCl ni 0,1n NaCl dagi eritmasini qo'shish yo'li bilan o'zgartirildi.

3-rasmda taqdim etilgan ma'lumotlardan ko'rinish turibdiki, potensiometrik titrlash egrisining $[H^+]=2,03$ mg-ekv/g ga teng bo'lgan qismida keskin sakrash namoyon bo'lgan. Bu natija sorbent tarkibida faqat bitta (2,03 mg-ekv/g) asos xossasini namoyon etuvchi funksional guruh borligidan dalolat beradi.

Olingan ionalmashuvchi tolani fazoviy to'r tuzilishini nitron tolasini yaxshi erituvchisi hisoblangan dimetilformamidda o'rganildi. PAN-TEA va solishtirish uchun poliakrilonitril va karbamid asosida olingan (PAN-KDM) ion almashinuvchi tolalarning fazoviy to'rini xarakterlovchi ba'zi bir ko'rsatkichlar 1-jadvalda keltirilgan.

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan funksional guruhlarning o'zgarishi bilan barcha o'lchov birliklarini o'zgarishini ko'rish mumkin. Jadvaldagagi ma'lumotlar, PAN-KDM da PAN-TEA ga nisdatan makromolekulalarining o'zaro choqlanish darajasi (n) ni yuqoriroq ekanligini va choqlar orasidagi molekulyar massani kichikligini ko'rsatadi. Polimer makromolekulalari to'r tugunlarining o'rtacha molekulyar og'irligi (M_c) PAN-KDM uchun 570,8 ni PAN-TEA uchun 623,4 ni tashkil qiladi. Makromolekulalararo to'rlar zichligi tegishli ПIAH-TEA uchun 112 tugun atrofida, bu dastlabki tola, ya'ni "nitron"ni erituvchisida olingan ionalmashinuvchi ПIAH-TEAning kam bo'kuvchanlikka egaligi bilan tushuntiriladi.

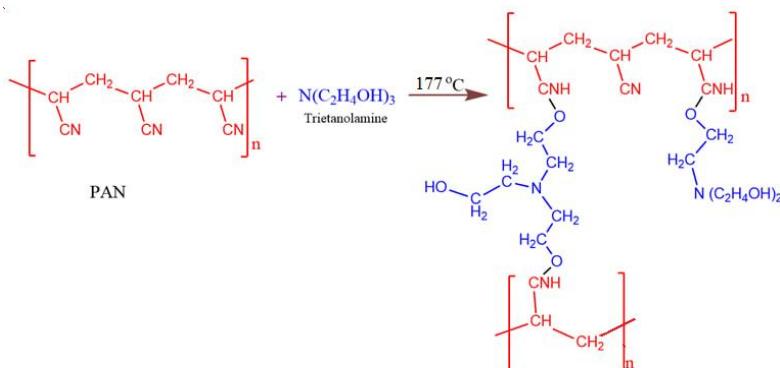
1-jadval.

Ion almashuvchi tolalar fazoviy to'rining ba'zi xarakteristikalari

| Gel fraksiya, % | M_c | $n_c \cdot 10^{-3}$, mol/sm ³ | $v_c \cdot 10^{-4}$ mol | V_c , sm ³ /mol | $N_c \cdot 10^{20}$ (sm ³) ⁻¹ | n |
|--------------------|-------|--|----------------------------|---------------------------------|---|-----|
| PAN-KDM | | | | | | |
| 90,1 | 570,8 | 1,66 | 12,8 | 600 | 10 | 120 |
| PAN-TEA | | | | | | |
| 93,2 | 623,4 | 1,71 | 10,8 | 576,4 | 7,6 | 112 |

n_c - choklangan polimerning birlik hajmidagi faol zanjirlarning mollar soni, mol/sm³; N_c -choklangan polimerning birlik hajmidagi faol zanjirlarning konsentratsiyasi (sm³)⁻¹; V_c -faol zanjirning molyar hajmi, sm³/mol; v_c -namunadagi faol zanjirlarning mollari soni, mol; n -to'r chastotasi; M_c -polimer makromolekulalari to'r tugunlarining o'rtacha molekulyar og'irligi.

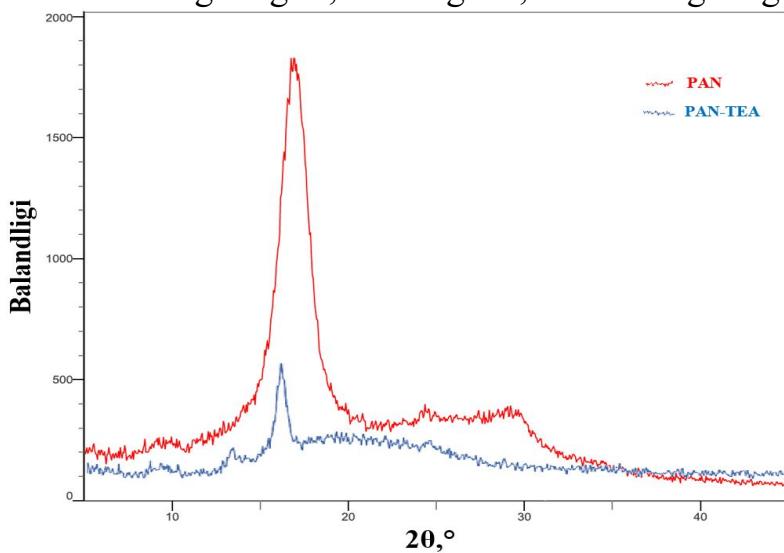
Olingan PAN-TEA anionitining kimyoviy tuzilishini IQ-spektroskopik



1-sxema. PAN tolasini TEA bilan modifikatsiyalashni taxminiy reaksiya sxemasi.

tadqiqotlar, potensiometrik titrlash, fazoviy to‘r tuzilishini o‘rganish va adabiyotlarda keltirilgan natijalar asosida 1-sxemadagidek ifodalash mumkin.

Modifikatsiyalashdan so‘ng PAN tolalaridagi, ya’ni polimerdagi struktura o‘zgarishlarini aniqlash maqsadida olingen anion almashinuvchi sorbentlarning rentgenfazaviy tahlili o‘rganildi. Buning uchun dastlabki va modifikatsiyalangan PAN tolesi namunalari rentgenfazaviy spektri olindi. Rentgenfazaviy tahlil qilish uchun dastlabki va modifikatsiyalangan namunalar diffraksiyasi tarqalishini qayd etishning o‘rtacha prinsipiiga asoslangan usul qo‘llanildi. Olingen rentgen spektrlaridan ko‘rinib turibdiki, PAN tolesi trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiyalangandan so‘ng rentgen diffraktogrammasida o‘zgarishlar yuz bermoqda, ya’ni diffraktogramma chiziqlarining intensivligini kamayishi kuzatilmoque. Diffraktogramma chiziqlarining intensivligini kamayishi polimer tuzilishida o‘zgarish sodir bo‘lganligini, shuningdek, amorflashganligini bildiradi.



4-rasm. Olingen PAN-TEA sorbentining rentgenofazaviy analiz tahlili.

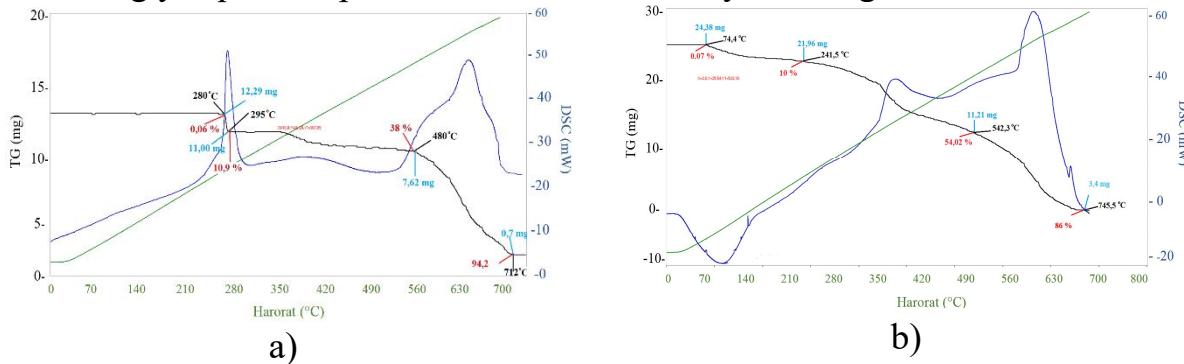
Olingen polimerlarning termik barqarorligini tavsiflash uchun termogravimetrik analizdan foydalanildi. Polimerlarning haroratbardoshliligi termik va termooksidlanish destruksiyasi boshlanadigan quyi molekulyar birikmalar ajralib chiqadigan harorat chegaralarida aniqlanadi. Olingen natijalar 5-rasmda keltirilgan.

5-rasmda keltirilgan natjalardan PAN-TEA sorbentida massa yo‘qotish maksimumi 480°C dan so‘ng sodir bo‘lganligini ko‘rish mumkin. Bu xuddi toza PAN tolasidagidek, reaksiyaga kirishmagan nitril guruhining blokli ketma-ketlikda ichki molekulyar sikllanish hisobiga massa yo‘qotilgani kabi PAN-TEA ning tarkibidagi -OH va karboksil guruhlarining o‘zaro ichki molekulyar efirlanishi reaksiyasi hisobiga massa yo‘qotiladi deb tushuntirish mumkin. Polimerdagi keyingi parchalanishlar esa polimer zanjirining asta-sekinlik bilan destruksiyaga uchrashi hisobiga sodir bo‘ladi.

Agarda PANning termik parchalanishini bosqichlarga bo‘ladigan bo‘lsak, toza PANning termogrammasida namuna 287°C gacha juda kam miqdorda o‘zgarishlarni namoyon qilganini ko‘ramiz (og‘irlikning yo‘qolishi, fazali ko‘chishlar). Birinchi bosqich $287\text{-}295^\circ\text{C}$ gacha harorat intervallarida vazn kamayishi sodir bo‘lib 10,97% ni tashkil etadi. Bu bosqichda massa yo‘qotilishi

sikllanish va digidrogenlanish hisobiga sodir bo‘lib u, asosan, nitril guruhlarda sodir bo‘ladi.

Ikkinch bosqichda 295-480°C gacha harorat intervallarida namunaning 38% massasining yo‘qotilishi parchalanish-karbonizatsiya hisobiga sodir bo‘ladi.



5-rasm. PANning (a) va PAN-TEA (b) anionitining termogravimetrik analizi.

Bu jarayonda yonmaydigan grafitli uglerod strukturasi shakllanishi mumkin. Uchinchi bosqichni 480-712°C harorat intervalida massa yo‘qotilishining asosiy bosqichi, ya’ni destruksiya (parchalanashi) jarayoni hisobiga vazn kamayishi deb tavsiflash mumkin.

PAN-TEA anion almashinuvchi tolaning termogrammasi ham bosqichlarga bo‘ladigan bo‘lsak, massa yo‘qotilishini dastlabki bosqichi 74,4-241°C gacha harorat oralig‘ida massa kamayganligini kuzatamiz. Ushbu modifikatsiyalangan PAN gigroskopik holatga kelganligi uning 241,5°C gacha 10,00% massaning yo‘qolishi adsorbsiyalangan suv va bog‘langan suvlar hisobiga sodir bo‘ladi. Shuningdek, PAN-TEA dastlabki PAN mato kabi sikllanish. PAN-TEA uchinchi bosqichi 241,5-542,3°C da 54,02% va to‘rtinchi bosqichi T=745,5°C da 86% ga massa yo‘qotilganligi aniqlandi. PAN-TEA anion almashinuvchi tolaning termogrammasidan ko‘rinib turibdiki, ushbu modifikatsiyalangan PAN asl PAN ga qaraganda termik barqaror.

Dastlabki PAN va uni modifikatsiyalab olingan PAN-TEA sorbenti uchun DSK tahlilida egrilarning yo‘nalishi sezilarli o‘zgarganligini ko‘rishimiz mumkin.

5-rasmda ko‘rsatilganidek, asl PAN 295°C da va 640°C ikkita ekzotermik cho‘qqiga ega. 295°C da bu cho‘qqi PANning sikkizatsiyalishi hisobiga sodir bo‘ladi. Modifikatsiyalangan PAN uchun DSK analiz ionit tuzilishi haqida qo‘sishimcha ma’lumot berishga xizmat qiladi. PAN-TEA sorbenti termogrammasida dastlabki cho‘qqi endotermik ko‘rinishda bo‘lib 70-120°C atrofida kuzatildi. Bu sorbent tarkibidagi bog‘langan va yutilgan suvning bug‘lanishi hisobiga kuzatilgan. PAN-TEA uchun amalda DSK egrisining keyingi yo‘nalishida cho‘qqilarning ekzotermik ko‘rinishi sikllanish va parchalnish hisobiga kuzatiladi.

Olingan ionalmashuvchi sorbentning sorbsiya-desorbsiya jarayonlariga chidamliliginin aniqlash maqsadida uning kimyoviy barqarorligi o‘rganildi. Sintez qilingan tolali sorbentlarning kimyoviy barqarorligi har xil muhitda va har xil sharoitda o‘rganilgan. O‘rganilayotgan sorbentlarning turli xil vositalarga, shu jumladan, kuchli oksidlovchilarga nisbatan barqarorligini tavsiflash uchun umumiyl qabul qilingan sinov usullari ishlataldi. Sorbent namunalari har xil kislotalar va

asoslarning eritmasida turli haroratlarda 10 soatdan 48 soatgacha saqlandi. Ularni kimyoviy reagentlardan tozalagandan so'ng, SAS qiymati aniqlandi.

2-jadvalda sorbentning turli muhitlarga chidamliligin tavsiflovchi ma'lumotlar taqdim etilgan. Jadvalda taqqoslash uchun nitronning karbamid bilan modifikatsiyasi mahsuloti bo'lgan, ilgari o'rganilgan PAN-KDM anion almashinadigan tolaning kimyoviy chidamliligi haqidagi ma'lumotlar keltirilgan. Sorbentlarning turli xil kimyoviy reagentlar va oksidlovchilarning ta'siriga chidamliligi, sorbentlarning SAS qiymatini dastlabkisiga nisbatan o'zgarishi bilan baholandi.

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinish turibdiki, sintez qilingan polikomplekson (PAN-TEA) PAN-KDM kabi har xil kimyoviy reagentlar ta'siriga ancha chidamli. Shunga qaramay, PAN asosida sintez qilingan polikompleksonlar kimyoviy reagentlar ta'sirida agressiv muhitlarda, PAN-KDM singari, SAS qiymati sezilarli darajada pasayadi, ammo tolali tuzulish saqlanib qoladi.

Demak, PAN tolasini TEA bilan modifikatsiyalash yo'li bilan sintez qilingan PAN-TEA polikompleksoni kuchli oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, ularni texnologik jarayonlarda ishlatishga tavsiya etish mumkin.

2-jadval.

PAN-TEA va PAN-KDM polianionitlarining xossalariга kimyoviy reagentlarning ta'siri.

| Muhit | Tadqiqot sharoiti | | SAS, mg-ekv/g | | SAS o'zgarishi, % |
|----------------------------|-------------------|------|---------------|-------|----------------------|
| | T, K | soat | bosh. | oxir. | |
| PAN-TEA | | | | | |
| 1% HNO₃ | 298 | 48 | 2,3 | 1,52 | -34,0 |
| 5% HNO₃ | 298 | 48 | 2,3 | 1,45 | -37,0 |
| 1% HClO₄ | 298 | 48 | 2,3 | 1,45 | -37,0 |
| 5% HClO₄ | 298 | 48 | 2,3 | 1,22 | -47,0 |
| 5% NaOH | 373 | 10 | 2,3 | 2,34 | 0,02 |
| Havoda | 423 | 10 | 2,3 | 1,22 | 47,0 |
| PAN-KDM | | | | | |
| 1% HNO₃ | 298 | 48 | 2,2 | 1,53 | -31,0 |
| 5% HNO₃ | 298 | 48 | 2,2 | 1,53 | -31,0 |
| 1% HClO₄ | 298 | 48 | 2,2 | 1,43 | -35,0 |
| 5% HClO₄ | 298 | 48 | 2,2 | 0,6 | -73,0 |
| 5% NaOH | 373 | 10 | 2,2 | 3,91 | 78,0 |
| Havoda | 423 | 10 | 2,2 | 1,36 | -38,0 |

Tadqiqotning "**Poliakrilonitrilni trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiyalash asosida olingan anionitlarning sorbsion xususiyatlari**" deb nomlangan uchinchi bobida PAN va TEA ishtirokida olingan anionitga metall ionlarini sorbsiyalanishining fizik-kimyoviy qonuniyatlar o'rganilgan.

Anion almashinuvchi materialga dixromat hamda molibdat ionlarining sorbsiya mexanizmlari va sorbsiya jarayonlarini chuqurroq o'rganish uchun Lengmyur, Freyndlix va Temkin nazariy izoterma modellari qo'llanilib, sorbsiya jarayonlarining konstantalari hamda boshqa parametrлari aniqlangan. Olingan natijalar 3-jadvallarda keltirilgan.

3-jadvallarda keltirilgan natijalarga ko‘ra, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarining sorbsiya izotermasi ko‘proq Frendlix izoterma modeliga mos tushishi aniqlandi. Shuningdek, sorbsiya izotermasining MoO_4^{2-} ionlari uchun korrelyatsion koeffitsiyentlari Lengmyur va Temkinga qaraganda Frendlix izotermasida nisbatan yaxlit qiymatga yaqin chiqqan hamda bu shuni anglatadiki, MoO_4^{2-} ionlarinig sorbsiyasini hisoblash ham Frendlix izotermasi tenglamasiga ko‘proq mos tushar ekan. Frendlix parametrlari qiymatlariga ko‘ra, MoO_4^{2-} ionlarining $1/n$ qiymati 0,45 ga teng bu esa anionitga MoO_4^{2-} ionlarining sorbsiyasi yuqori darajada borganligidan dalolat beradi.

3-jadval

PAN-TEA anionitiga $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -va MoO_4^{2-} ionlarining sorbsiya izotermasi.

| | Lengmyur modeli | | | Frendlix modeli | | | Temkin modeli | | | |
|------------------------------|-----------------|-------|-------|-----------------|-------|---------|---------------|-------|-------|--------|
| | Q_{max} | K_L | R_L | R^2 | K_F | $1/n_f$ | R^2 | K_T | B_T | R^2 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 66,66 | 0,037 | 0,212 | 0,8653 | 7,50 | 0,414 | 0,9604 | 0,157 | 20,3 | 0,8651 |
| MoO_4^{2-} | 156,3 | 0,04 | 0,201 | 0,9620 | 6,82 | 0,45 | 0,9907 | 0,37 | 32,5 | 0,9518 |

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarining PAN-TEA ionitiga sorbsiya kinetikasi Psevdo birinchi tartibli kinetik modeli parametri $R_1^2=8531$ hamda Psevdo ikkinchi tartibli kinetik modeli parametri $R_2^2=0,9996$ qiymatlarini ko‘rsatgan. $R_1^2 < R_2^2$ katta bo‘lishi, jarayoni ko‘proq psevdo-ikkinchi tartibli kinetik model qonuniyatlariga mos kelishini isbotlaydi. Bu esa PAN-TEA anionitga $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarining yutilishida nafaqat eritmadi dixromat ionlarining konsentratsiyasi, balki anion almashinuvchi material tarkibidagi ionogen guruhlari ham sorbsiya jarayonida muhim ahamiyatga ega ekanligidan dalolat beradi.

Ushbu tadqiqot ishida PAN-TEA anionitiga $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarining sorbsiya va desorbsiya jarayonlari 10 marta qayta takroran olib borilganda ham anionitning sorbsion qobiliyati 95% gacha saqlanib qolishini ko‘rish mumkin. Desorbsiya jarayonlari ammiakning 12,5% suvli eritmsi yordamida amalga oshirildi. 4-jadvalda keltirilgan natijalardan PAN-TEA anionalmashuvchi sorbentini dixromat ionlarini sorbsiyash uchun ko‘p marotaba ishlatish mumkinligi ko‘rinib turibdi.

4-jadval.

PAN-TEA sorbentining $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlari va xrom atomi bo‘yicha dinamik almashinuv sig‘imi (DAS)ga regeneratsiya siklining ta’siri.

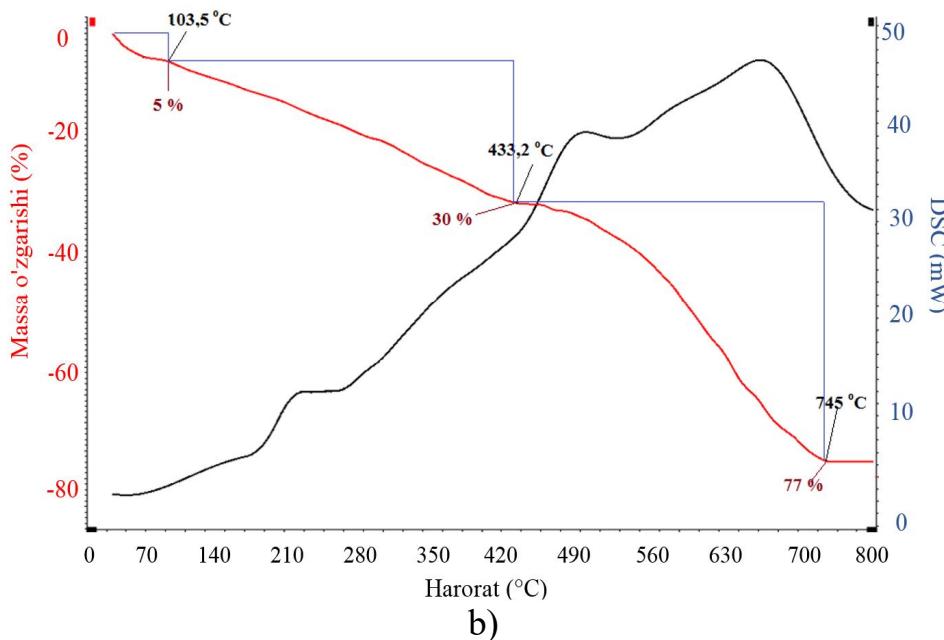
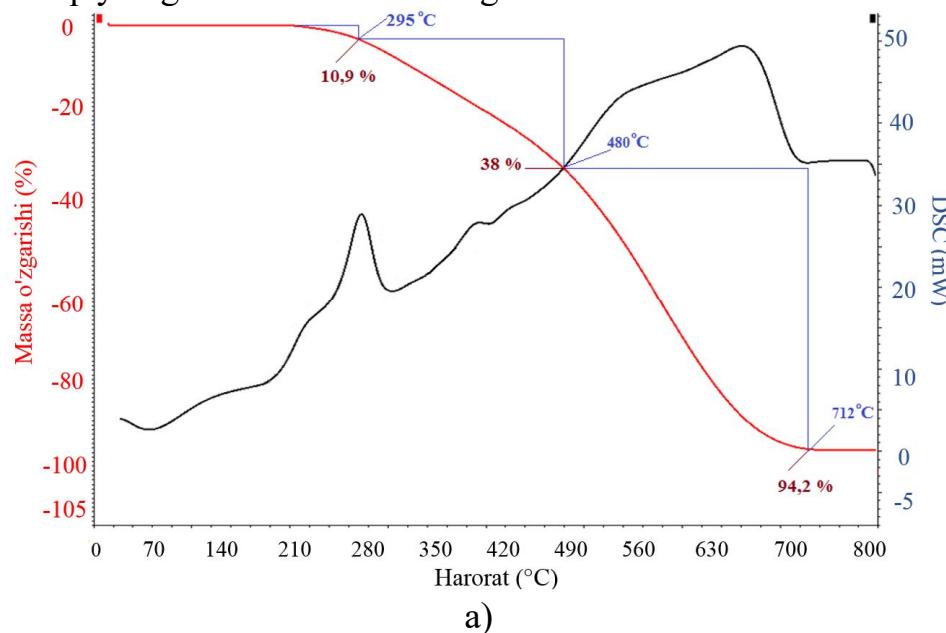
| DAS, mg/g | Regenerat- siyagacha | NH ₃ ning 12,5% suvli eritmasi bilan regeneratsiyadan keyin | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bo‘yicha | 184 | 183 | 183 | 182 | 180 | 179 | 178 | 179 | 177 | 177 | 176 |
| Cr bo‘yicha | 88 | 88 | 88 | 87 | 86 | 86 | 85 | 86 | 85 | 83 | 82 |

Dissertatsiyaning “**Poliakrilonitril asosida qiyin yonuvchan materiallar**” deb nomlangan to‘rtinch bobida PAN va TEA ishtirokida olingan anionitga ortofosfat kislotasi biriktirilib qiyin yonuvchan materiallar turiga kiruvchi qiyin yonuvchan mato olingan hamda xossalari o‘rganilgan.

Qiyin yonuvchan QY-PAN matoning tuzilishi va termik barqarorligini o‘rganish masadida IQ-spektroskopik, TG tahlili hamda rentgen strukturali tahlil usullaridan foydalanildi.

PAN va sintez qilingan PAN-TEA hamda qiyin yonuvchan materiallarning IQ-spektrini tahlil qilish shuni ko‘rsatdiki, dastlabki mahsulot PAN va trietanolamin bilan kivyoviy o‘zgartirib olingan PAN-TEA anionitida mavjud bo‘lmagan 923 sm^{-1} sohada P-O guruhiga tegishli bo‘lgan yangi cho‘qqi paydo bo‘lgan. Ushbu natijalar QY-PAN tarkibida fosfor borligini tasdiqlaydi.

Sintez qilingan qiyin yonuvchan materialning termik barqarorligini tahlil qilish maqsadida, PAN hamda QY-PAN namunalarining TGA va DSK spektrlari olindi. Olingan natijalar quyidagi rasmlarda ko‘rsatilgan.



6-rasm. PAN (a) va QY-PAN (b) namunalarining termogravimetrik analizi.

QY-PANning termik tahlilini toza PANni bilan solishtirganda (6-rasmda (b)) dastlabki haroratlarda vazn yo‘qotishning PANga nisbatan biroz yuqoriroq ekanligini ko‘rish mumkin. QY-PAN uchun vazn yo‘qotish jarayonini qismlarga ajratib o‘rganamiz. Birinchi bosqich 20,9 °C dan 103,5°C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida vazn kamayishi 5% ni tashkil etgan. QY-PAN uchun vazn yo‘qotishning ikkinchi bosqichi 103,5°C dan 433,2°C oralig‘ida sodir bo‘lgan (30%). Vazn kamayishining asosiy bosqichi 433,2°C dan boshlangan va 745°C harorat oralig‘igacha davom etib 77% ni tashkil etgan hamda umumiy vazn yo‘qotilishi 77% ni tashkil etgan. Bu QY-PAN ni yuqori issiqlikka chidamlilagini bildiradi.

QY-PANning DSK termogrammalari (6-rasmda (b)) tahlil qilinganda 295°C larda asl PAN matodagiga qaraganda pastroq bo‘lgan ekzotermik cho‘qqini ko‘rish mumkin. Bular, asosan, QY-PAN uchun siklizatsiya reaksiyalari sodir bo‘ladigan - CN guruhlarning kamayib ketganligini bildiradi. 450°C dan so‘ng hosil bo‘lgan ekzotermik cho‘qqilar makromolekulaning yuqori haroratda parchalanishi hisobiga sodir bo‘ladi. Bu TG tahlili bilan ham isbotlangan.

Olingan qiyin yonuvchan PAN matosining yonuvchanlik xossalarini o‘rganish maqsadida ularni turli xil usullar, jumladan, tutun hosil qilish koeffitsiyenti, cheklangan kislород indeksi va vertikal yonish testi kabi test sinovlaridan o‘tkazildi.

Namunalarni yoqish paytida qo‘sishimcha konvektiv oqimlarni aniqlash uchun sinov anemometr bilan jihozlangan aspiratsiya trubkasida o‘tkazildi.

Ushbu 5-jadvalda keltirilgan natijalarga ko‘ra, QY-PAN da anemometr ko‘rsatkichlari PAN va kigizdagi natijalarga qaraganda ijobjiy natija bergen, ya’ni kam tutun hosil qilgan, yonish davom etmagan va yongan qismi eng kam miqdorga ega bo‘lgan.

5-jadval.

**Anemometr ko‘rsatkichining tekshirilayotgan materiallarning tabiatiga bog‘liqligi
(l=8 sm, Lqay=45 sm)**

| Namuna | Namuna massasi, g | | Massa yo‘qolishi, Δm | | Bo‘limlar soni, An | τ ₁ , [s] | τ ₂ , [s] | Namunaning kuygan qismining uzunligi, sm |
|--------|-------------------|-----------------|----------------------|-------|--------------------|----------------------|----------------------|--|
| | Sinov-gacha | Sinov-dan keyin | g | % | | | | |
| PAN | 12,14 | 4,72 | 7,42 | 61,12 | 32 | 30 | 25 | * |
| QY-PAN | 19,85 | 19,13 | 0,72 | 3,6 | 2 | 30 | 0 | 6,5 |
| Kigiz | 17,10 | 14,92 | 2,18 | 12,8 | 12 | 30 | 0 | 11 |

Tutun hosil bo‘lish koeffitsiyenti aniqlanganda tutun hosil qilish koeffitsiyenti QY-PAN da eng kam qiymatga ega bo‘lgan.

6-jadval.

Tutun hosil qilish koeffitsiyentining tekshirilayotgan materiallarning tabiatiga bog‘liqligi

| Namuna | Namuna massasi, g | | Massa yo‘qolishi, g | τ ₁ , [s] | D ₀ | D _{mak} | D _C |
|--------|-------------------|----------------|---------------------|----------------------|----------------|------------------|----------------|
| | Sinov-gacha | Sinovdan keyin | | | | | |
| PAN | 2,2 | 1,64 | 0,55 | 900 | 101 | 30 | 68/69, 4 |
| QY-PAN | 2,32 | 1,96 | 0,36 | 900 | 101 | 88 | 9/17,7 |
| Kigiz | 2,27 | 1,65 | 0,61 | 900 | 101 | 61 | 40/39,6 |

Olingen natijalarga asoslanib, QY-PAN matoni PAN bilan solishtirganda yonuvchanligi 8-10 marta kamaydi degan xulosaga kelish mumkin. Hozirgi vaqtida asosiy yong‘inga qarshi vositalar sifatida ishlataladigan kigiz bilan solishtirganda, QY-PANning yonuvchanligi 2-3 barobar past. Natijalar 6-jadvalda keltirilgan.

7-jadvalda asl PAN va QY-PANning cheklovchi kislorod indeksi (CHKI) qiymatlari ko‘rsatilgan. Ko‘rinib turibdiki, QY-PAN ning CHKI qiymati ($SAS=2,1$ ga $31,5$ va $SAS=3,45$ ga $33,6$ hajm %) asl PAN matosidan (18 hajm %) ancha yuqori. Adabiyotlardan ma’lumki, qiyin yonuvchan materiallar uchun cheklovchi kislorod indeksi 25% dan yuqori bo‘lishi lozim. Xulosa qilish mumkinki, PANning yonuvchanlik xususiyati avvalgiga qaraganda fosfor qo‘shilganda va uning miqdori oshgan sari ancha yaxshilanib borgan.

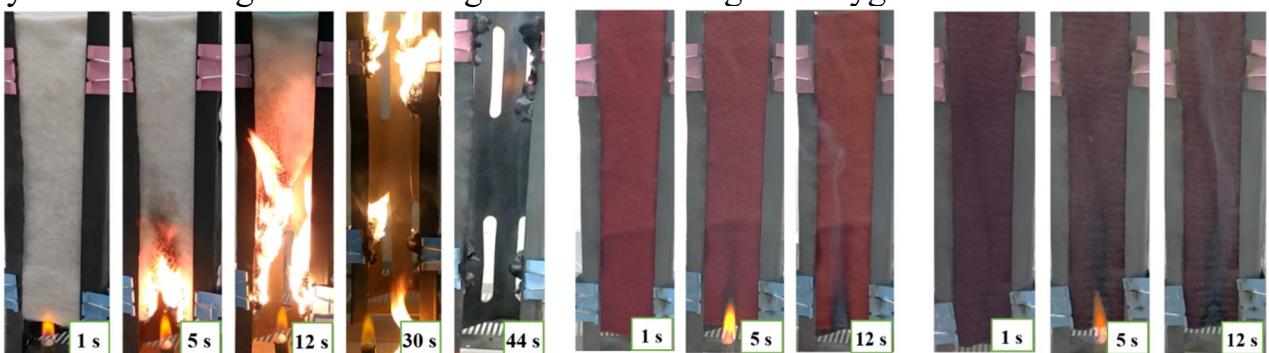
7- jadval

Yuvishdan oldin va keyin turli matolarning cheklangan kislorod indeksining qiymatlari

| Namunalar | Fosfor miqdori % | Yuvilish davri | | | | |
|---------------|---------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| PAN | 0 | 18% | 18% | 18% | 18% | 18% |
| PAN-TEA | 0 | 21% | 21% | 21% | 21% | 21% |
| QY-PAN (2.1) | 7 | 31,5% | 30,7% | 29,9% | 29,3% | 29,2% |
| QY-PAN (3.45) | 11,5 | 33,6% | 32,4% | 31,8% | 31,2% | 31% |

QY-PANning yonish xususiyatini bilish maqsadida vertikal yonish testi o‘tkazildi. ASTM D6413 – bu to‘qimachilik materiallarining olovga chidamliligi uchun standart sinov usuli hisoblanadi.

QY-PANni vertikal yonish testi natijalaridan ko‘rish mumkinki, namunalarning ikkalasi ham olov manbasi olingandan so‘ng yonishdan to‘xtagan. QY-PAN namunalarining vertikal yonish testidan so‘ng massa kamayishida farq bo‘lgan. SAS qiymati 2.1 ga teng bo‘lgan namunaning massasi 0.82% ga SAS qiymati 3.45 bo‘lgan namunaning massasi 0.44% ga kamaygan.



8-rasm. Vertikal yonish testi.

Dissertatsiyaning “**Poliakrilonitrilni kimyoviy o‘zgarishlarini olib borish va fizik-kimyoviy xossalariini tadqiq qilish uslublari**” deb nomlangan beshinchibobida tadqiqot ishida qo‘llanilgan reaktivlarning tavsifi, polimerlarda kimyoviy o‘zgarishlar olib borish usullari va tadqiqotlar uslublari keltirilgan.

XULOSALAR

1. Nitron tolasini trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiya qilish yo‘li bilan yangi tolali polifunksional anion almashinuvchi sorbent sintez qilindi va modifikatsiya jarayonining kinetikasini tahlil qilish asosida sorbent sintezi uchun optimal sharoitlar aniqlandi.

2. Sintez qilingan anionalmashuvchi sorbentni potensiometrik titrlash usuli orqali titrlandi. Olingan natijalar asosida polimer tarkibida kuchsiz asos xususiyatiga ega bo‘lgan bitta funksional guruh borligi va uning asoslilik kuchi uchlamchi aminoguruhlarnikiga to‘g‘ri kelishi aniqlandi.

3. Olingan anion almashinuvchi sorbentni nitron tolasini yaxshi erituvchisi hisoblangan erituvchida bo‘kish jarayoni o‘rganilib, uning choklangan tuzilishga ega ekanligi aniqlandi. Polimer makromolekulasida choklanganlik chastotasi 112 tugundan iboratligi ko‘rsatilgan.

4. Dastlabki va trietanolamin bilan modifikatsiyalangan poliakrilonitrilni IQ-spektrlarini solishtirish, shuningdek, potensiometrik titrlash va choklanganlik chastotasi natijalarini tahlil qilib olingan natijalar, hosil bo‘lgan anion almashinuvchi sorbentning kimyoviy tuzilishini aniqlash imkonini berdi. Olingan natijalar asosida sintez qilingan sorbentning taxminiy struktura formulasi taklif qilindi.

5. PAN-TEA sorbentiga bixromat va molibdat ionlarini sorbsiyalash jarayonlarining kinetikasi hamda termodinamikasi o‘rganildi. Natijasida sorbsiya jarayoni ion almashish mexanizmi bo‘yicha borishi ko‘rsatildi.

6. “Olmaliq kon-metallurgiya kombinati” AJ ning qo‘rg‘oshin-vismut shlamini kislotali ishlov berishdan so‘ng hosil bo‘lgan kislotali eritmasidan molibdat ionlarini sorbsiyalash jarayoni o‘rganildi. Olingan natijalar asosida PAN-TEA sorbenti molibdat ionlarini past konsentratsiyalarida ham ajratib olishi mumkinligini tasdiqladi. Ular asosida PAN-TEA sorbenti “Olmaliq KMK” AJ ning kislotali eritmalaridan molibdat ionlarini ajratib olishda amaliyotga tadbiq etildi.

7. PAN tolalarini trietanolamin bilan kimyoviy modifikatsiya qilish va hosil bo‘lgan materialni ortofosfor kislotasi bilan qayta ishlash orqali PV-0 toifasiga kiruvchi qiyin yonuvchi material olindi. Olingan materialning qiyin yonuvchanlik xossalari, ya’ni tutun hosil qilish koeffitsiyenti va cheklovchi kislород indeksi qiymati namuna tarkibidagi fosforning miqdoriga bog‘liq ekanligi ko‘rsatildi.

8. Termogravimetrik tahlil natijalari PAN-TEA va QY-PAN larning termik barqarorliklari modifikatsiyalanganmagan PAN tolasinikidan yuqori ekanligini ko‘rsatdi. Olingan QY-PAN materialning yonuvchanlik xossalari, ya’ni tutun hosil qilish koeffitsiyenti, cheklovchi kislород indeki va termogravimetrik analiz natijalari asosida QY-PAN noto‘qima material birlamchi o‘t o‘chiruvchi mato sifatida amaliyotga joriy etildi.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПРИ НАУЧНОМ СОВЕТЕ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

КУРБОНОВ ХАКИМХОН ГОЛИБОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА НА
ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2024

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве Высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2023.2.PhD/K438

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках [узбекский, русский, английский (резюме)] размещен на веб-странице по адресу: www.ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyonet.uz.

Научные руководители:

Рустамов Махаммасидик Куканбаевич
доктор философии по химическим наукам (PhD)

Официальные оппоненты:

Рафиков Адхам Салимович
доктор химических наук, профессор

Курбанбаев Шухрат Эргашевич
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится **«6 » апреля 2024 г. в **«9⁰⁰»** часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019. К.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).**

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №22) (Адрес: 100174, г Ташкент, ул Университетская, 4. Тел.:(+99871) 246-67-71; 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан **«20 » марта 2024 г.**

(регистр протокол рассылки № 15 от **«11 » марта 2024 г.**).

З.А. Сманова

Председатель разового научного совета по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н., профессор

Н.Х. Кутлимуратова

Ученый секретарь разового научного совета по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н., доцент

М.Г. Мухамедиев

Председатель научного семинара при разовом научном совете по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире в результате научно-технического прогресса и бурного развития большинства отраслей экономики, в особенности промышленного производства, увеличивается воздействие антропогенных и других негативных факторов на объекты окружающей среды (воздух, вода, земля, почва и др.). Создание технологий ионного обмена, разработка современных методов получения сорбентов, содержащих функциональные группы с различными свойствами, изучение их физико-химических свойств, а также изучение сорбционных свойств этих сорбентов играют важную роль в решении вышеизложенных задач. Среди важнейших задач можно отметить необходимость внедрения ионообменных материалов в процессы очистки сточных вод, подготовки технической воды для химической промышленности, извлечения цветных, редких и драгоценных металлов из технологических и сливных растворов гидрометаллургии, очистки газа и воздуха от токсичных веществ.

На сегодняшний день в мире по ряду приоритетных направлений проводятся исследования по синтезу ионитов, исследованию их физико-химических свойств, анализу химического состава и структуры современными методами, изучению их физико-механических и селективных свойств, совершенствованию методов производства в промышленном масштабе.

В нашей стране достигнуты важные результаты в области охраны окружающей среды, рационального использования природных ресурсов, улучшения санитарно-экологической обстановки, а также в получении и реализации импортозамещающей продукции на основе местного сырья. В стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы поставлены цели: «Продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и рост объема производства промышленной продукции в 1,4 раза»¹. Среди основных задач, решение которых необходимо для достижения этой цели, являются получение новых импортозамещающих ионитов на основе местного сырья и увеличение новых видов продукции с добавленной стоимостью за счет глубокой переработки местных первичных и вторичных сырьевых ресурсов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», в Постановлении № ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология»», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О стратегии развития Нового Республики Узбекистан на 2022-2026 годы»

науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

Степень изученности проблемы. Полиакрилонитрил (ПАН) в виде волокон во всем мире считается многотоннажным полимером, который широко используется в различных областях промышленности, поэтому в научной литературе ему посвящено множество работ. Исследования по получению и физико-химических аспектов ионита и поликомплексонов проводились учеными США, России, Китая, Кореи, Японии, Белоруссии и других стран. В частности, такими известными учеными, как Зильберман Ю.Н., Зверев М.П., Вольф Л.А., Солдатов В.С., Симанова С.А., Ванг Л.С., Каррахер К.Э., Геллер Б.Э., Инамуддин Мохаммад Лукман и другими проведен ряд научных и практических работ по модификации ПАН, улучшению его свойств и расширению областей его применения.

Среди узбекских ученых особое значение имеют научные исследования, проводимые Ахмедовым К.С., Аскаровым М.А., Джалиловым А.Т., Мусаевым У.Н., Курбановым Ш.А., Бабаевым Т.М., Хакимжановым Б.Ш., Мухамедиевым М.Г., Рахимовым Т.Х., Гафуровой Д.А., Каттаевым Н.Т., Бекчановым Д.Ж. и другими. Эти ученые своими научными исследованиями в области химической модификации нитрильных групп ПАН провели комплексные научные исследования по синтезу ионообменных полимеров и поликомплексонов, изучению их физико-химических свойств и определению областей их применения.

На основе полимеров, производимых в нашей стране, исследователями химического факультета Национального университета Узбекистана проводятся научно-исследовательские работы по получению новых типов волокнистых анионитов и поликомплексонов на основе полиакрилонитрильных волокон, содержащих различные функциональные группы, исследованию их физико-химических свойств и созданию полимерных материалов с особым комплексом свойств.

Соответствие диссертационного исследования планам научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана НИР Национального университета Узбекистана по проекту ПЗ-20170925290 «Получение ионитов на основе местного сырья и использование их при сорбции цветных и редких металлов из промышленных отходов» (2018-2020 годы).

Целью исследования является получение волокнистого полифункционального анионообменного материала на основе полиакрилонитрила и исследование его физико-химических свойств.

Задачи исследования:

синтез волокнистого полифункционального анионообменного сорбента (ПАН-ТЭА) путем химической модификации волокна нитрона

триэтаноламином (ТЭА) и определение оптимальных условий синтеза сорбента;

потенциометрическое титрование синтезированного анионообменного сорбента и определение природы функциональной группы в его составе на основе полученных результатов;

изучение процессов набухаемости получаемого спирального анионообменного сорбента и определение параметров сетки;

ИК-спектроскопическое изучение модифицированного триэтаноламином анионообменного сорбента в сравнении с исходным полиакрилонитрильным волокном;

изучение кинетики сорбции бихромат и молибдат ионов из водных растворов на синтезированном ионообменном сорбенте

исследование процесса сорбции молибдат ионов из технологических растворов;

получение трудногорючего материала (ТГ-ПАН) на основе полимера, полученного химической модификацией ПАН-волокон триэтаноламином;

исследование горючести материала трудногорючего ПАН с определением коэффициента дымообразования и кислородного индекса, а также термогравиметрическим методом.

Объектами исследования являются: полиакрилонитрильное волокно «нитрон», триэтаноламин, ортофосфорная кислота, анионообменные материалы, кислот и щелочей.

Предметом исследования являются: химическая модификация полимера, процессы сорбции и десорбции, регенерация, кинетика и термодинамика процессов.

Методы исследования. В работе были использованы современные теоретические и экспериментальные методы исследования – такие, как ИК- и УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), потенциометрия, метод определения предельного кислородного числа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

синтезирован волокнистый полифункциональный сорбент, содержащий гидроксильные и третичные аминогруппы химической модификацией полиакрилонитрильного волокна нитрон триэтаноламином;

установлено образование сетчатой структуры и усиление межмолекулярного разветвления при взаимодействии триэтаноламина с полиакрилонитрильным волокном;

определен характерные параметры и механизм сорбции изучением кинетики и термодинамики сорбции бихромат и молибдат ионов из водных растворов синтезированным сорбентом;

впервые получен фосфорсодержащий волокнистый трудногорючий материал на основе полиакрилонитрила модифицированного триэтаноламином.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:
модификацией полиакрилонитрильного волокна «нитрон»
триэтаноламином получен новый полифункциональный ионит;
определена возможность использования полученного
полифункционального анионита для извлечения молибдена, рения и селена из
технологических растворов, а также сточных вод «Алмалыкского ГМК»;
на основе ПАН-ТЕА получен новый трудногорючего материала и
показана возможность применения его на практике в качестве материала
первичного пожаротушения.

Достоверность полученных результатов исследования
обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с
использованием современных методов исследования, таких как ИК- и УФ-
спектроскопия, потенциометрическое титрование, термогравиметрический
анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК),
пределный кислородный индекс, а также тем, что результаты изучения
кинетики и термодинамики сорбции различных ионов ионитами обработаны
методами математической статистики с помощью современных
компьютерных технологий и статистических методов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований объясняется
использованием новых методических подходов в направлении синтеза
ионита, а также физико-химических аспектов получения ионообменного
сорбента для шестивалентного хрома и молибдена, а также трудно горящих
материалов на основе полученного полифункционального синтетического
волокнистого полимера.

Практическая значимость результатов исследований объясняется
применением синтезированного анионита для извлечения ионов молибдата и
бихромата из низко концентрированных промышленных растворов, а также
из сточных вод, а также возможность применения, полученного
трудногорючего материала в практике пожарной безопасности.

Внедрение результатов исследований.

На основании физико-химических свойств анионообменных
материалов на основе полиакрилонитрильного волокна и научных
результатов, полученных в областях применения:

анионит ПАН-ТЕА был внедрен в практику АО «Алмалыкский горно-
металлургический комбинат» для извлечения ионов Mo, Re и Se из
сернокислых технологических растворов (Mo-337, Re-100, Se -130 мг/л)
(справка №23/01-1031 АО «Алмалыкский горно-металлургический
комбинат» от 7 июня 2023 года). Результаты позволили дополнительно
извлекать 50-60 кг концентрата редких металлов в месяц;

полученный нетканый материал на основе полиакрилонитрила был
внедрен в практику МЧС Республики Узбекистан (справка №5/4/30-3340
МЧС Республики Узбекистан от 13 ноября 2023 года). Результаты дали
возможность получить новые трудногорючие материалы, относящиеся к
категории PV=0.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были обсуждены на 12 научно-практических конференциях, в том числе 6 международных и 6 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, из них 6 в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций, в т.ч. в 4 местных и 2 зарубежных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, резюме, списка литературы, приложений. Объем диссертации составляет 112 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы данных исследований, поставлены цели и задачи исследований, приведены и описаны объекты и предметы исследований, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Получение функциональных полимеров на основе полиакрилонитрила и их физико-химические аспекты (обзор литературы)**» рассмотрены вопросы получения сорбентов, содержащих функциональные ионогенные группы, путем модификации различных полимеров, изучение их физико-химических свойств. Рассмотрены вопросы, касающиеся синтеза ионитов при оптимальных условиях процесса модификации, областей промышленного применения синтезированных ионитов. Описан синтез волокнистых ионообменных материалов путем модификации промышленного полимера полиакрилонитрила в присутствии различных модификаторов в различных условиях. Представлены сведения о ходе реакции полиакрилонитрила с модификатором, содержащим аминогруппу, о механизме реакций нуклеофильного обмена. Проанализированы публикации о научно-технических исследованиях и изобретениях в области синтеза и применения этого вида ионообменных материалов. Кроме того, в этой главе приведены сведения о химической и термической устойчивости полимеров, а также способах получения трудногорючей ткани из полиакрилонитрильного волокна.

Показано, что специфичность, селективность, спектр возможного применения, стабильность, каталитические и сорбционные свойства ионитов на основе полиакрилонитрила зависят от природы электронодонорных групп в его составе. В данной главе определены и раскрыты результаты исследований, проводимые учеными мира и нашей республики по широкому

использованию, роли и значению сорбентов, синтезированных на основе полиакрилонитрила, в решении задач в области охраны окружающей среды и экологии. Обоснованы актуальность и необходимость темы исследования, сделаны выводы о необходимости применения волокнистых ионообменных материалов для решения поставленных задач. В данной исследовательской работе задачи были определены на основе анализа результатов теоретических и практических исследований, имеющихся в литературных источниках.

Во второй главе диссертации под названием «Производство анионитов на основе химической модификации полиакрилонитрила триэтаноламином и физико-химический анализ их структуры» описаны принципы синтеза анионита, содержащего аминогруппы, химической модификацией волокнистого ПАН триэтаноламином.

С целью получения анионообменного материала ПАН был модифицирован в присутствии триэтаноламина и изучено влияние различных факторов на процесс синтеза анионита. Реакцию модификации ПАН проводили в закрытом автоклаве. Зависимость между температурой, продолжительностью реакции модификации ПАН триэтаноламином и величиной СОЕ полученного анионита (ПАН-ТЭА) представлена на рис. 1.

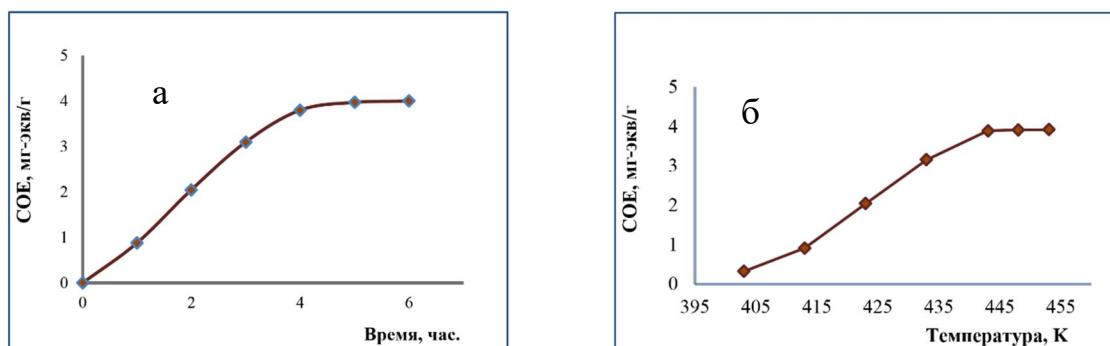


Рис. 1. Зависимость СОЕ анионита ПАН-ТЭА от продолжительности реакции (б) (температура 450 K) и температуры (а) (продолжительность реакции 4,5 часа).

При изучении влияния продолжительности реакции на процесс модификации ПАН триэтаноламином в интервале 1-6 часов значение СОЕ модифицированного анионита до 4,5 часов достигает максимума в 3,95 мг-экв/г. Установлено, что при продолжительности выше 5 часов значение СОЕ синтезированного анионита увеличивается незначительно.

По значениям СОЕ полученного анионита и изменению массы полимера найдена оптимальная температура модификации. При повышении температуры до 450К и увеличении продолжительности до 4,5 часа величина СОЕ и массы полученного анионита увеличивались, а при более высоких значениях параметров эти показатели менялись незначительно. Очевидно, это свидетельствует о том, что при этих условиях практически достигается равновесие реакции модификации нитрильных группы ПАН триэтаноламином. Таким образом, оптимальными условиями модификации ПАН триэтаноламином являются проведение процесса в автоклаве при температуре 450К и продолжительности 4,5 часа.

Для анализа состояния функциональных групп в синтезированном анионите были получены ИК-спектры исходного ПАН и сорбента ПАН-ТЭА, модифицированного триэтаноламином. Полученные результаты показаны на рис. 2.

Результаты ИК-спектрального анализа полиакрилонитрилового волокна «Нитрон» следующие: полосы поглощения в областях $V_{\text{-CN}}=2242 \text{ см}^{-1}$, $V_{\text{C-H}}=2920$ и 2851 см^{-1} относятся к валентным колебаниям соответственно -CN и -CH_2 , -CH_2 - а полосы поглощения $\delta_{\text{CH}_2}=1450 \text{ см}^{-1}$ деформационным колебаниям -CH_2 , -CH_2 также $V_{\text{C=O}}=1730 \text{ см}^{-1}$ и $V_{\text{C-O-C}}=1065 \text{ см}^{-1}$ для карбонильных групп метилакрилата и итаконовой кислоты присутствующем в составе нитрона.

Из рис. 2 видно, что после модификации ПАН триэтаноламином интенсивность поглощения группы -CN при $V_{\text{-CN}}=2242 \text{ см}^{-1}$ ПАН-волокна резко снизилась. Это указывает на то, что группы -CN вступили в реакцию в результате химической модификации.

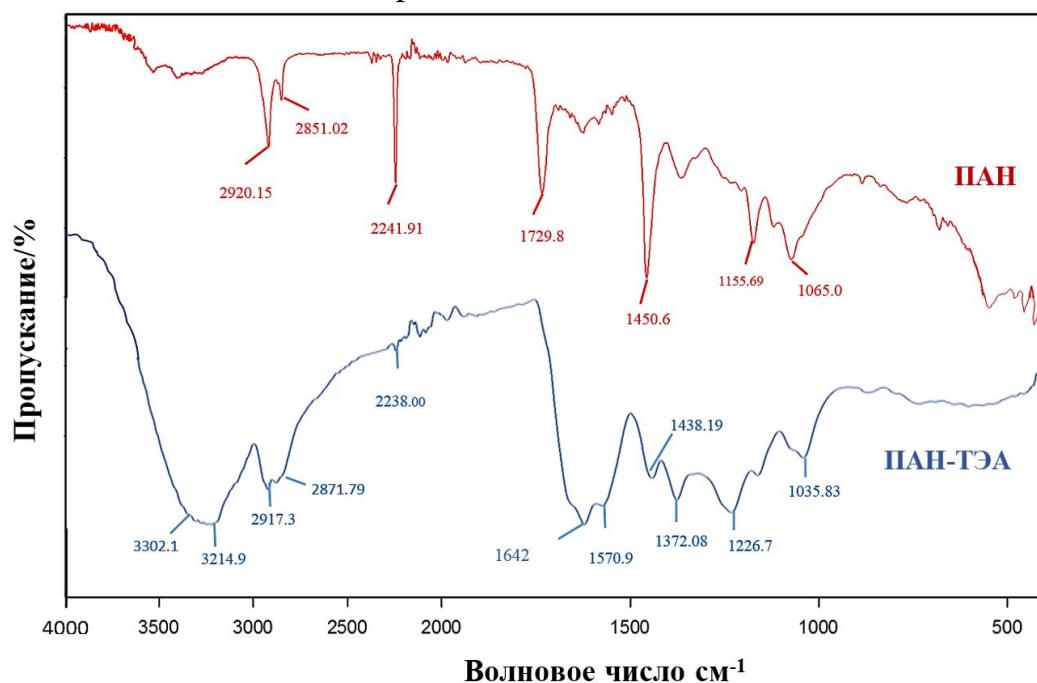


Рис. 2. ИК-спектры полиакрилонитрила и анионита на его основе.

На ИК-спектрах ПАН-ТЭА, полученного химической модификацией ПАН волокон триэтаноламином, можно выделить следующие полосы: $V_{\text{-OH}}=3302 \text{ см}^{-1}$, $V_{\text{N-H}}=3215 \text{ см}^{-1}$, $V_{\text{C=N}}=1642 \text{ см}^{-1}$, $V_{\text{N-H}}=1571 \text{ см}^{-1}$, а также характерные для валентных колебаний группы C-N в ТЭА $V_{\text{C-N}}=1226 \text{ см}^{-1}$. Разброс пиков, принадлежащих аминным и -OH группам ТЭА в области 3200-3500 см^{-1} , наличием следов влаги образованием водородных связей между -OH -групп и карбонильных групп в полимере а также объясняется .

ИК-спектроскопический анализ показал, что в составе полученного анионита появились новые функциональные группы и уменьшилась интенсивность групп -CN у ПАН волокон. Все это указывает на то, что произошла реакция между нитрильными группами волокна нитрон с триэтаноламином и процесс модификации.

С целью характеристики ионогенных групп полученного ионизирующего материала было проведено потенциометрическое титрование. Титрование проводили в статических условиях методом отдельных навесок, а концентрацию ионов $[H^+]$ изменяли добавлением к отдельным навескам сорбента различных количеств 0,1н растворов HCl и NaCl.

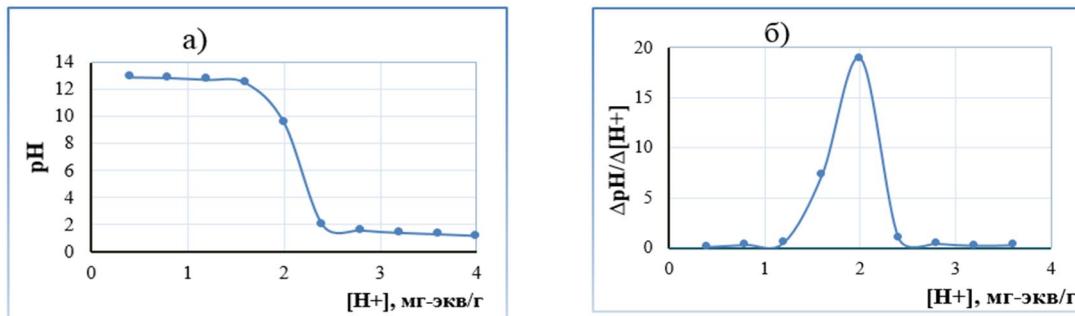


Рис. 3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые потенциометрического титрования анионита ПАН-ТЭА.

Кривые потенциометрического титрования ПАН-волокна, модифицированного ТЭА, приведены на рис. 3. Как видно из представленных данных, кривая титрования имела резкий скачок при $[H^+]=2,03$ мг-экв/г. Этот результат свидетельствует о том, что сорбент содержит только одну (2,03 мг-экв/г) функциональную группу, проявляющую основные свойства. Основность полученного ПАН-ТЭА практически одинакова с основностью третичных аминогрупп.

Некоторые свойства пространственной сетки ионообменных волокон ПАН-ТЭА и ПАН-КДМ (анионит, полученный на основе полиакрилонитрила и мочевины) представлены в табл. 1, из которых видно, что параметры меняются при смене функциональных групп. Это указывает на то, что ПАН-ТЭА имеет меньшую частоту сшивки, чем ПАН-КДМ.

Средняя молекулярная масса узлов полимерной сетки или ионообменных волокон M_c составляет 570,8 для ПАН-КДМ и 623,4 для ПАН-ТЭА. Плотность сеток между макромолекулами ПАН-ТЭА, составляет около 112 узлов, это объясняется тем, что полученный анионообменный материал ПАН-ТЭА имеет малую набухаемость в растворителе, растворяющем волокно «нитрон».

Таблица 1.

Некоторые характеристики пространственной сети ионообменных волокон.

| Гель фракция, % | M_c | $n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³ | $v_c \cdot 10^{-4}$ моль | V_c , см ³ /моль | $N_c \cdot 10^{20}$ (см ³) ⁻¹ | n |
|-----------------|-------|---|-----------------------------|----------------------------------|---|-----|
| ПАН-КДМ | | | | | | |
| 90,1 | 570,8 | 1,66 | 12,8 | 600 | 10 | 120 |
| ПАН-ТЭА | | | | | | |
| 93,2 | 623,4 | 1,71 | 10,8 | 576,4 | 7,6 | 112 |

n_c -количество молей активных цепей в единице объема сшитого полимера, моль/см³; N_c -концентрация активных цепей в единице объема привитого полимера (см³)⁻¹; V_c -мольный объем активной цепи, см³/моль; v_c -количество молей активных цепей в образце, моль; моль; M_c -средняя молекулярная масса узлов сети полимерных макромолекул; n -сеточная частота.

Предполагаемую химическую структуру полученного анионита ПАН-ТЭА можно представить следующей схемой, основанной на ИК-спектроскопических исследованиях, потенциометрическом титровании, определении параметров сетки и литературных данных:

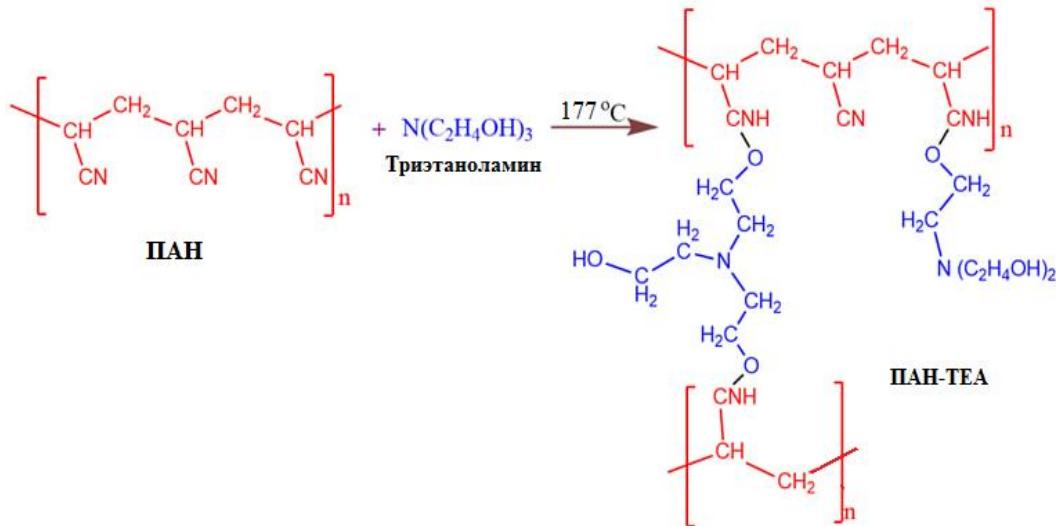


Схема 1. Схема реакции модификации ПАН с ТЭА.

Проведено рентгеноструктурное исследование полученных анионообменных сорбентов с целью определения структурных изменений у ПАН-волокон после модификации. Для рентгеноструктурного анализа исходных и модифицированных образцов ПАН-волокна использовался метод, основанный на усредненном принципе регистрации дифракционного распределения образцов. Как видно из полученных рентгеновских спектров (рис. 4), наблюдаются изменения после химической модификации ПАН-волокна, то есть наблюдается уширение линий дифрактограммы и уменьшение интенсивности пика на дифрактограмме ПАН-ТЭА. Это явление объясняется тем, что полимер после модификации становится более аморфным, чем исходное ПАН волокно.

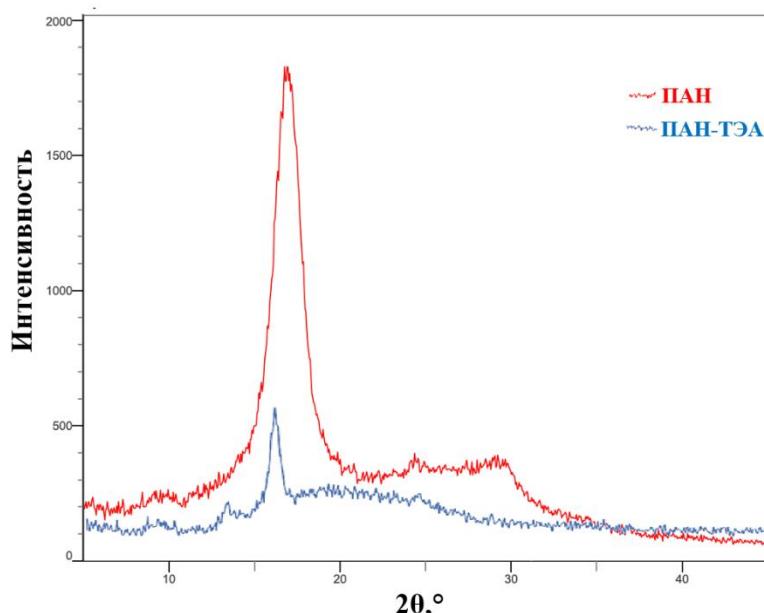


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ полученного сорбента ПАН-ТЭА.

С помощью термогравиметрического анализа охарактеризована термостабильность полученных полимеров. Температурная стойкость полимеров определяется в температурных пределах выделения низкомолекулярных соединений, когда наблюдается термическая и термоокислительная деструкция. Термогравиметрический анализ, основанный на температурной потере массы, широко используется для изучения термостойкости полимеров.

Если разделить термическое разложение ПАН на стадии, то можно увидеть, что на термограмме чистого образца ПАН наблюдаются очень незначительные изменения (потеря массы, фазовые переходы) вплоть до 287°C. На первом этапе происходит снижение массы в интервале температур 287-295°C, которое составляет 10,97%. На этой стадии нитрильные группы циклизуются и дегидрогенизируются. На втором этапе происходит потеря 38% массы образца в интервале температур 295-480°C за счет карбонизации.

В этом процессе может быть сформирована негорючая графитовая углеродная структура. Потерю массы на третьей основной стадии в диапазоне температур 480-712°C можно объяснить потерей массы за счет процесса деструкции.

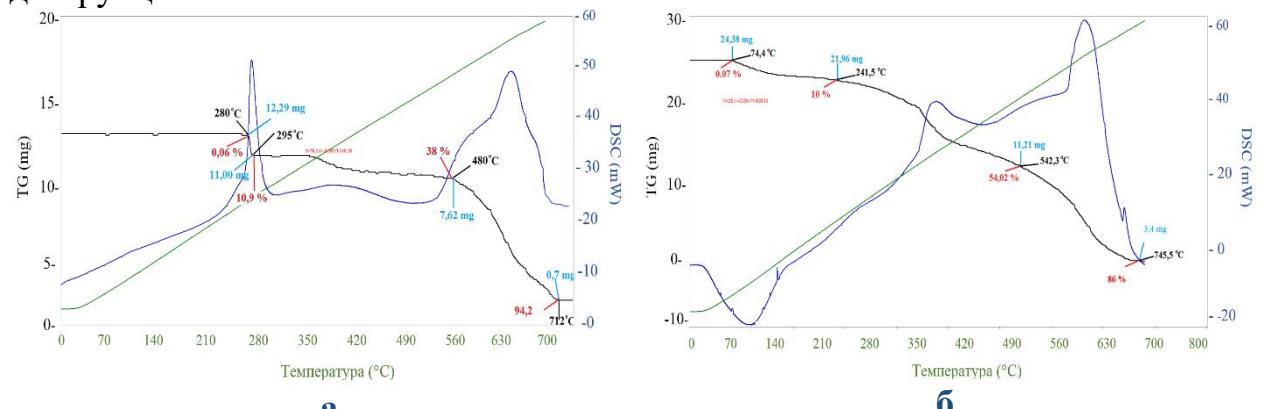


Рис. 5. Термограммы исходного ПАН (а) и анионита ПАН-ТЭА (б).

В термограмме анионообменного волокна ПАН-ТЭА можно выделить насколько стадий. Первая стадия потери массы наблюдается в интервале температур 74,4-241°C. Потеря массы ПАН-ТЭА до 241,5°C составляет 10% за счет адсорбированной воды и связанной воды вследствие перехода в гигроскопическое состояние. Очевидно, что ее начальная температура циклизации значительно ниже, чем у ткани ПАН. На термограмме ПАН-ТЭА наблюдается потеря массы 54,02% на третьей стадии (241,5-542,3°C) и 86% на четвертой стадии ($T=745,5^{\circ}\text{C}$). Из термограммы анионообменного волокна ПАН-ТЭА видно, что модифицированный ПАН более термически стабилен и гигроскопичен, чем исходный ПАН.

Из анализа данных ДСК исходного ПАН и его модифицированного сорбента ПАН-ТЭА видно, что формы кривых существенно изменились. Как показано на рис. 5, исходный ПАН имеет два экзотермических пика при 295 и 640°C. Пик при 295°C возникает вследствие циклизации ПАН. ДСК-анализ модифицированного ПАН предоставляет дополнительную информацию о структуре ионита. На термограмме сорбента ПАН-ТЭА начальный пик имел

эндотермический характер и наблюдался в районе 70-120°С за счет испарения связанной и абсорбированной воды в сорбенте. На практике из-за циклизации и разложения ПАН-ТЭА наблюдается экзотермическое появление пиков в дальнейшем направлении кривой ДСК.

При термической деструкции основной причиной снижения массы анионита ПАН-ТЭА и волокна ПАН при 500-650°С является разрыв химических связей. В этом диапазоне температур происходит химическое разложение и наблюдается выделение таких газов, как угарный, углекислый и аммиак.

Исследована химическая стабильность синтезированных волокнистых сорбентов в различных средах и условиях. Для характеристики устойчивости исследованных сорбентов к различным агентам, в том числе к сильным окислителям, использованы стандартизованные методы испытаний. Образцы сорбента хранили в растворах различных кислот и оснований при разных температурах и продолжительности от 10 до 48 часов. После очистки их от химических реагентов определяли величину СОЕ.

Таблица 2.
Влияние химических реагентов на свойства полианионита на основе ПАН-КДМ и ПАН.

| Среда | Условия исследования | | СОЕ, мг-экв/г | | Изменение СОЕ, % |
|----------------------|----------------------|-----|---------------|-------|------------------|
| | T, K | час | нач. | конец | |
| ПАН-КДМ | | | | | |
| 1% HNO ₃ | 298 | 48 | 2,3 | 1,52 | -34,0 |
| 5% HNO ₃ | 298 | 48 | 2,3 | 1,45 | -37,0 |
| 1% HClO ₄ | 298 | 48 | 2,3 | 1,45 | -37,0 |
| 5% HClO ₄ | 298 | 48 | 2,3 | 1,22 | -47,0 |
| 5% NaOH | 373 | 10 | 2,3 | 2,34 | 0,02 |
| В воздухе | 423 | 10 | 2,3 | 1,22 | 47,0 |
| ПАН-ТЭА | | | | | |
| 1% HNO ₃ | 298 | 48 | 2,2 | 1,53 | -31,0 |
| 5% HNO ₃ | 298 | 48 | 2,2 | 1,53 | -31,0 |
| 1% HClO ₄ | 298 | 48 | 2,2 | 1,43 | -35,0 |
| 5% HClO ₄ | 298 | 48 | 2,2 | 0,6 | -73,0 |
| 5% NaOH | 373 | 10 | 2,2 | 3,91 | 78,0 |
| В воздухе | 423 | 10 | 2,2 | 1,36 | -38,0 |

В табл. 2 представлены данные, описывающие устойчивость сорбента к различным средам. Для сравнения приведены также данные по химической стойкости ранее исследованного анионообменного волокна ПАН-КДМ продукта модификации нитрона карбамидом.

Данные, представленные в таблице, показывают, что синтезированный сорбент весьма устойчив к воздействию различных химических реагентов. Видно, что у синтезированного сорбента на основе ПАН под воздействием химических реагентов уменьшается значение СОЕ, но волокнистая структура сохраняется.

Таким образом, анионит ПАН-ТЭА, синтезированный с использованием волокна ПАН и ТЭА, устойчив к воздействию сильных окислителей и может быть использован в технологических процессах.

В третьей главе «**Сорбционные свойства анионитов, полученных на основе химической модификации полиакрилонитрила триэтаноламином**» изучены процессы сорбции ионов металлов полученным анионитом ПАН-ТЭА.

Таблица 3.
Изотерма сорбции ионов Cr(VI) и Mo(VI) анионитом ПАН-ТЭА

| | Модель Ленгмюра | | | Модель Фрейндлиха | | | Модель Темкина | | | |
|--------|-----------------|-------|-------|-------------------|-------|---------|----------------|-------|-------|--------|
| | Q_{max} | K_L | R_L | R^2 | K_F | $1/n_f$ | R^2 | K_T | B_T | R^2 |
| Cr(VI) | 66,66 | 0,037 | 0,212 | 0,8653 | 7,50 | 0,414 | 0,9604 | 0,157 | 20,3 | 0,8651 |
| Mo(VI) | 156,3 | 0,04 | 0,201 | 0,9620 | 6,82 | 0,45 | 0,9907 | 0,37 | 32,5 | 0,9518 |

На основе теоретических изотермических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина изучены механизмы сорбции дихромат и молибдат ионов на анионообменнике, определены константы и другие параметры сорбционных процессов. По результатам установлено, что изотермы сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и MoO_4^{2-} больше соответствуют модели изотермы Фрейндлиха. Согласно значениям параметров Френдлиха, значение $1/n$ ионов MoO_4^{2-} равно 0,45, что свидетельствует об их высоком сродстве к аниониту.

Кинетика сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионитом ПАН-ТЭА показала значения $R_1^2=8531$ и $R_2^2=0,9996$. Увеличение $R_1^2 < R_2^2$ доказывает, что процесс описывается в соответствии с законом кинетической модели псевдо-второго порядка. Это свидетельствует о том, что в поглощении ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ анионитом ПАН-ТЭА важную роль играет не только концентрация дихромат-ионов в растворе, но и ионогенные группы в анионите.

Таблица 4.
Влияние цикла регенерации на динамическую обменную емкость (ДАС) сорбента ПАН-ТЭА по ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и атому хрома.

| ДОЕ, мг/г | До регенерации | После регенерации 12,5% водным раствором NH_3 | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| по $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 184 | 183 | 183 | 182 | 180 | 179 | 178 | 179 | 177 | 177 | 176 |
| по Cr | 88 | 88 | 88 | 87 | 86 | 86 | 85 | 86 | 85 | 83 | 82 |

Из данных табл. 4 видно, что сорбционная емкость анионита сохраняется до 95 % даже при 10-кратном повторении процессов сорбции и десорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на анионите ПАН-ТЭА. В процессах десорбции использовался 12,5 % водный раствор аммиака.

В четвертой главе, называемой «**Трудногорючие материалы на основе полиакрилонитрила**», приведены данные по получению трудногорючих материалов обработкой анионита ПАН-ТЭА растворами ортофосфатной кислоты.

Методами ИК-спектроскопии, ТГ-ДСК-анализа и рентгеноструктурного анализа изучена структура и термическая стабильность трудногорючего

материала на основе ПАН. По результатам показания анемометра ТГ-ПАН дал положительный результат по сравнению с результатами ПАН и Войлока, то есть дыма было меньше, горение не продолжалось, и сгоревшая часть имела наименьшее количество. Коэффициент дымообразования оказался минимальным для ТГ-ПАН.

Анализ положения функциональных групп в синтезированном трудногорючем материале показал, что в области 923 cm^{-1} появляются пики, принадлежащие группе Р-О-, чего не обнаружено в анионите ПАН-ТЭА, а также в исходном ПАН волокне. Эти результаты подтверждают наличие фосфора в трудногорючем материале.

С целью анализа термостабильности синтезированного трудногорючего материала были получены ТГ и ДСК спектры образцов ПАН и ТГ-ПАН. (рис. 7.)

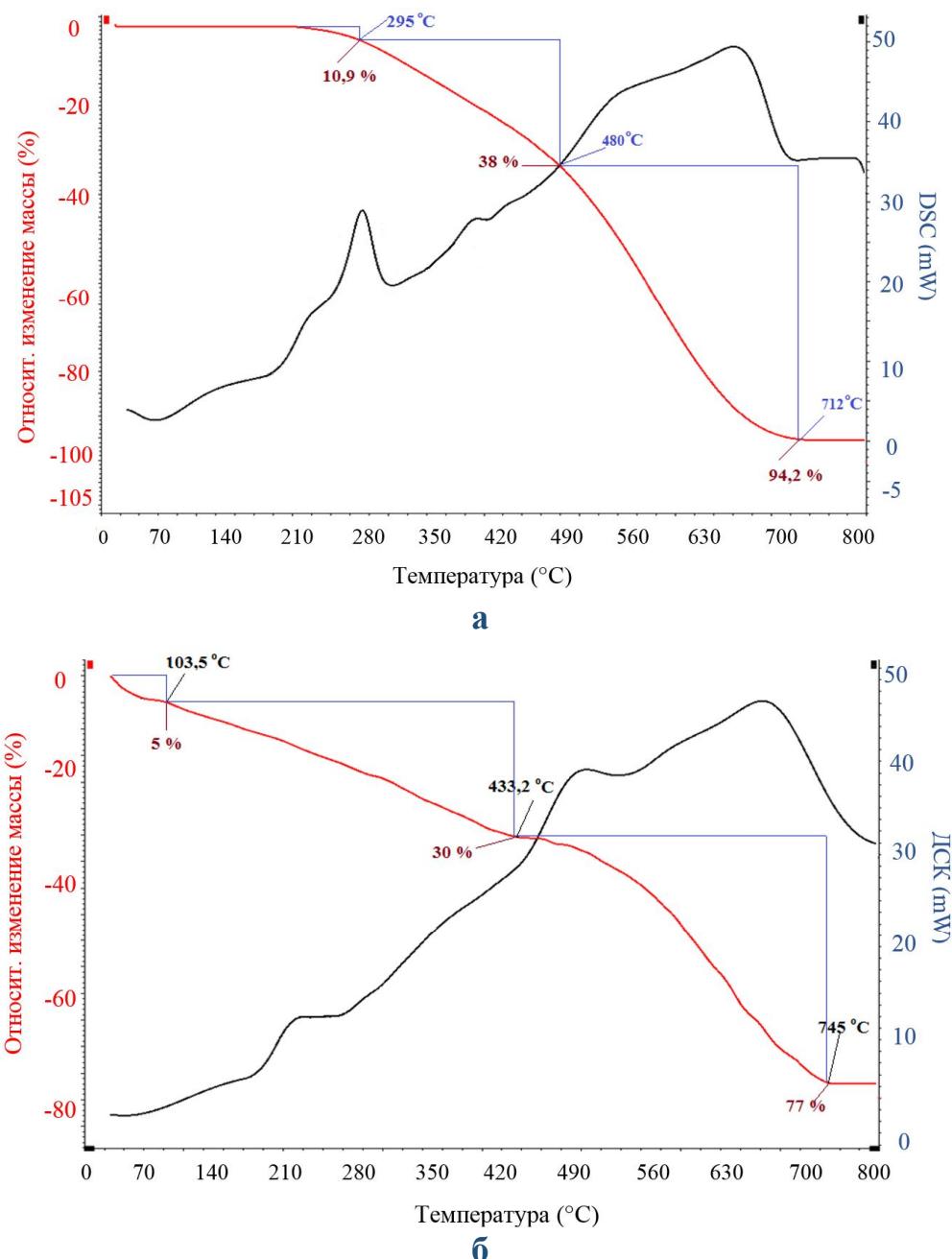


Рис. 7. Термогравиметрический анализ образцов ПАН (а) и ТГ-ПАН (б).

Сравнивая результаты термического анализа ТГ-ПАН и исходного ПАН, можно отметить (рис. 7(б)), что потеря массы первого при начальных температурах несколько выше, чем у ПАН, и на первом этапе в диапазоне температур от 20,9°C до 103,5°C составляет 5%. На второй стадии между 103,5 и 433,2°C потери массы ТГ-ПАН достигает 30%. При 433,2°C начинается интенсивная потеря массы, которая продолжается до 745°C, при этом общая потеря массы достигает 77%. Это подтверждает, что ТГ-ПАН проявляет высокую термостойкость.

Анализируя термограммы ДСК ТГ-ПАН (рис. 7(б)), можно увидеть экзотермический пик при 295°C, что ниже, чем у исходной ткани ПАН. Это означает, что группы -CN, за счет которых происходят реакции циклизации, для ТГ-ПАН в основном восстанавливаются. Экзотермические пики, образующиеся после 450°C, возникают вследствие распада макромолекул при высокой температуре. Это также было подтверждено ТГ-анализом.

С целью определения горючести полученных ТГ-ПАН тканей были определены такие параметры, как коэффициент дымообразования, предельный кислородный индекс и испытание на вертикальное горение в анемометре. Для определения дополнительных конвективных потоков при горении образцов испытания проводились в аспирационной трубке, снабженной анемометром.

Таблица 5.
Зависимость показателя анемометра от природы испытуемых материалов
(l=8 см, L=45 см).

| Образец | Масса образца, г | | Потеря массы, Δm | | Число сечений, Aп | τ ₁ [S] | τ ₂ [S] | Длина обожженной части образца, см |
|---------------|------------------|-------------|------------------|-------|-------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|
| | До теста | После теста | г | % | | | | |
| ПАН | 12,14 | 4,72 | 7,42 | 61,12 | 32 | 30 | 25 | * |
| ТГ-ПАН | 19,85 | 19,13 | 0,72 | 3,6 | 2 | 30 | 0 | 6,5 |
| Войлок | 17,10 | 14,92 | 2,18 | 12,8 | 12 | 30 | 0 | 11 |

По результатам показания анемометра ТГ-ПАН дали положительный результат по сравнению с результатами ПАН и Войлока, то есть дыма было меньше, горение не продолжалось, и сгоревшая часть имела наименьшее количество.

Коэффициент дымообразования имел наименьшее значение для ТГ-ПАН (табл. 6).

Таблица 6.
Зависимость коэффициента дымообразования от природы испытуемых материалов.

| Образец | Масса образца, г | | Потеря массы, г | τ ₁ [S] | D _o | D _{мак} | D _C |
|---------------|------------------|-------------|-----------------|--------------------|----------------|------------------|----------------|
| | До теста | После теста | | | | | |
| ПАН | 2,2 | 1,64 | 0,55 | 900 | 101 | 30 | 68/69, 4 |
| ТГ-ПАН | 2,32 | 1,96 | 0,36 | 900 | 101 | 88 | 9/17,7 |
| Войлок | 2,27 | 1,65 | 0,61 | 900 | 101 | 61 | 40/39,6 |

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что горючесть ткани ТГ-ПАН снижена в 8-10 раз по сравнению с ПАН. По сравнению с войлоком, который в настоящее время используется в качестве основного средства пожаротушения, горючесть ТГ-ПАН в 2-3 раза ниже.

В табл. 7 показаны значения предельного кислородного индекса (ПКИ) исходных ПАН и ТГ-ПАН. Видно, что значение ЧКИ ТГ-ПАН (СОЕ=2,1 на 31,5 и СОЕ=3,45 на 33,6 объемных %) намного выше, чем исходной ткани ПАН (18 объемных %). Из литературы известно, что предельный кислородный индекс для трудногорючих материалов должен быть выше 25%. Можно сделать вывод, что воспламеняемость ПАН значительно улучшилась.

Для изучения процесса горения ТГ-ПАН, было проведено испытание по методу вертикального горения на аппарате ASTM D6413. ASTM D6413 - стандартный метод испытаний текстильных материалов на огнестойкость.

Таблица 7.
Значения ограниченного кислородного индекса различных тканей до и после стирки.

| Образцы | Содержание фосфора % | Количество циклов стирки | | | | |
|---------------|----------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| ПАН | 0 | 18% | 18% | 18% | 18% | 18% |
| ПАН-ТЭА | 0 | 21% | 21% | 21% | 21% | 21% |
| ТГ-ПАН (2.1) | 7 | 31,5% | 30,7% | 29,9% | 29,3% | 29,2% |
| ТГ-ПАН (3.45) | 11,5 | 33,6% | 32,4% | 31,8% | 31,2% | 31% |

Из результатов испытаний на вертикальное горение ТГ-ПАН видно, что образцы со статической обменной ёмкостью 2,41 и 3,45 мг-экв/г прекратили горение после удаления источника пламени. Наблюдалась разница в потере массы образцов ТГ-ПАН после испытания на вертикальное горение. Масса образца, у которого СОЕ 2,1 мг-экв/г уменьшилась на 0,82%, а масса образца со значением СОЕ 3,45 мг-экв/г уменьшилась на 0,44%.



Рис. 8. Испытание на вертикальное горение.

В пятой главе диссертации, озаглавленной «Методы проведения химических превращений полиакрилонитрила и исследования его физико-химических свойств», описаны реагенты, используемые в исследовательской работе, методы проведения химических превращений полимеров и методы исследования.

ВЫВОДЫ

1. Химической модификацией волокна нитрон триэтаноламином синтезирован новый волокнистый полифункциональный анионообменный сорбент и на основе кинетических закономерностей процесса модификации определены оптимальные условия синтеза.

2. Синтезированный анионообменный материал ПАН-ТЭА был оттитрован методом потенциометрического титрования. На основе полученных результатов определено, что в ПАН-ТЭА имеется одна функциональная группа слабоосновного характера и она по основности относится к третичным аминам.

3. Изучением процесса набухания синтезированного анионообменного сорбента в хорошем растворителе определено, что он имеет сетчатую структуру, а частота их сетчатой структуры достигает до 112 узлов на одну макромолекулу полимера.

4. Сравнением ИК-спектров исходного и модифицированного триэтаноламином полиакрилонитрила определена химическая структура полученного анионообменного сорбента.

5. Изучением кинетики и термодинамики процессов сорбции бихромат- и молибдат ионов сорбентом ПАН-ТЭА и изменением значений кинетических и термодинамических параметров процессов сорбции установлено что, он основан на механизме ионного обмена.

6. Исследован процесс сорбции ионов молибдат из кислого промывного раствора, образовавшегося после кислотной обработки свинцово-висмутового шлама (СВШ) СКЦ МПЗ «Алмалыкского ГМК» сорбентом ПАН-ТЭА. Полученные результаты подтвердили, что ПАН-ТЭА является эффективным сорбентом, способным извлекать ионы даже при низких концентраций молибдат ионов.

7. Химической модификацией ПАН волокон триэтаноламином и обработкой полученного материала ортофосфорной кислотой получен трудногорючий материал, относящийся к категории ПВ-0. Исследованием трудногорючих свойств полученного материала установлено, что коэффициент дымообразования и предельный кислородный индекс зависят от содержания фосфора в образце.

8. Проведение термогравиметрического анализа показало, что термическая стойкость модифицированных полимерных материалов ПАН-ТЭА и ТГ-ПАН выше, чем у исходного полиакрилонитрильного волокна. На основании свойств горючести полученного материала ТГ-ПАН, т.е. коэффициента дымообразования, предельного содержания кислорода и результатов термогравиметрического анализа, нетканый материал ТГ-ПАН был применен на практике в качестве материала первичного пожаротушения.

**THE ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL BASED ON THE SCIENTIFIC
COUNCIL FOR AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF
UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

QURBONOV HAKIMKHON GOLIBOVICH

**PRODUCTION AND PROPERTIES OF FIBROUS POLYFUNCTIONAL
ION EXCHANGE MATERIAL BASED ON POLYACRYLONITRILE**

02.00.06 – High molecular compounds

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2024

The title of the dissertation Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Higher Attestation Commission at the Ministry of Higher education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan with registration number B2023.2.PhD/K438

The dissertation was carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, and English (resume)) is available on the website at ik-kimyo.nuu.uz and on the website of “ZiyoNET” information-educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:

Rustamov Makhammasidik Kukanbaevich
Doctor of Philosophy of Chemical Science

Official opponents:

Rafikov Adkham Salimovich
Doctor of Technical Sciences, professor

Kurbanbaev Shukhrat Ergashevich
Doctor of Technical Sciences, professor

Leading organization:

Tashkent Institute of Chemical Technology

The defense of the dissertation will take place on "April, 6" 2024 in "9:00" at the meeting of Scientifical counsel 03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

The doctoral dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan under № 22 (Address: 100174, 4 University Street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71). e-mail: nauka@nuu.uz.

The abstract of the dissertation has been distributed on "March, 20" 2024 year

Protocol at the register № 15 dated "March, 11" 2024 year

Z. Smanova

Chairman of single council at Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, professor

N.Qutlimuratova

Scientific Secretary of single council at Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, dotsent.

M. Mukhamediev

Chairman of single council at Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of the research work was to obtain and study the physicochemical properties of polyacrylonitrile-based fibrous polyfunctional ion exchange material.

The objects of the research work was taken polyacrylonitrile fiber ("nitron"), triethanolamine, orthophosphoric acid, anion exchange materials, salts of various metals, acids and alkalis.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, fibrous sorbents containing hydroxyl and tertiary amino groups were synthesized by chemical modification of polyacrylonitrile nitrone fiber with triethanolamine;

in the interaction of triethanolamine with nitrone fiber, the formation of a mesh structure and the strengthening of intermolecular branching in this process were determined;

the mechanism of sorption of bichromate and molybdate ions from aqueous solutions of the synthesized sorbents has been proved to be in accordance with the laws of chemical sorption;

for the first time, a hard-to-burn material containing phosphorus was synthesized on the basis of polyacrylonitrile and triethanolamine-based polymer materials.

Implementation of research results. Technical specifications and laboratory regulations for the synthesis of new multi-functional anion exchange ionites by modifying polyacrylonitrile with triethanolamine were developed;

The technology for extracting molybdate ions of low concentration from the waste water of the copper smelting plant of the Almalyk mining and metallurgical combine was created;

On the basis of PAN-TEA, a new type of non-flammable fibrous material was synthesized and the possibilities of fire safety application were determined.

The structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, list of references and appendices. The volume of the dissertation is 112 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; I part)

1. Qurbonov H., Rustamov M., Gafurova D., Toshpulatova M., Temirov N. Polyacrylonitrile-based ion-exchange material synthesis and combustion properties investigation // Energy Management of Municipal Facilities and Environmental Technologies, 2023. Vol. 458. – P. 02013 (Scopus <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202345802013>).
2. Qurbonov H., Rustamov M., Mirzaxidova M., Gafurova D. Nitrogen and phosphorus-containing fire-retardant materials based on polyacrylonitrile // Universum: химия и биология. – Moskva, 2022. – № 8 (98). – С. 35-39 (02.00.00. № 2).
3. Қурбонов Ҳ., Рустамов М., Гафурова Д. Трудногорючие композиционные материалы на основе полиакрилонитрила // Вестник НУУз. – Ташкент, 2021. – № 3/2/1. – С. 207-210 (02.00.00. № 12).
4. Qurbonov H., Rustamov M., Mirzaxidova M., Gafurova D. Poliakrilonitril asosida yong'inga chidamli polimer mato olish // FarDU Ilmiy xabarlari. – Farg'ona, 2022. – № 3. – B. 108-112 (02.00.00. № 17).
5. Qurbonov H., Rustamov M., Gafurova D., Temirov N., Toshpulatova M. Synthesis and properties of difficult combustion material based on modified polyacrylonitrile // SamDU Ilmiy axborotnomasi. – Samarqand, 2023. – № 3 (139). – B. 50-53 (02.00.00. № 9).
6. Qurbonov H.G., Rustamov M.K., Mirzaolimova S.S., Abdullayeva S.S., Gafurova D.A. Poliakrilonitril asosida polifunksional ion almashinuvchi material sintezi // Kompozitsion materiallar ilmiy-texnik va amaliy jurnali. – Toshkent, 2023. – № 2. – B. 16-18 (02.00.00. № 4).

II bo'lim (II часть; II part)

1. Qurbonov H., Rustamov M., Gafurova D. Preparation of phosphorus flame retardant material based on ion exchange polyacrylonitrile fabric / “3rd International Conference on Material Science, Smart Structures and Applications”. – Erode, India, 2023. – P. 582-586.
2. Қурбонов Ҳ.Г., Рустамов М.К., Гафурова Д.А. Модификация полиакрилонитрильных материалов с целью снижения горючести / “Kimyo, oziq-ovqat hamda kimyoviy texnologiya mahsulotlarini qayta ishlashdagi dolzarb muammolarni yechishda innovatsion texnologiyalarning ahamiyati” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya. – Namangan, 2021. 23-24-noyabr. – B. 615-618.
3. Qurbonov H.G., Rustamov M.K., Gafurova D.A. Obtaining fire-proof material based on anion exchange fiber based on polyacrylonitrile / “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusidagi Xalqoro ilmiy-amaliy anjuman. – Buxoro, 2022. 22-23-dekabr. – B. 416-418.

4. Qurbanov H., Rustamov M., Gafurova D., Temirov N., Toshpulatova M. Anion exchange fiber based on polyacrylonitrile / “Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров” материалы научной конференции. – Ташкент, 2023. Март 17-18. – С. 962-963.

5. Xasanov A.S., Umaraliyev I.S., Muhammediev M.G., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Kurbonov X.F. Получение коллективного концентрата цветных металлов из промывной кислоты СКЦ МПЗ АО “АГМК” / “Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров” материалы научной конференции. – Ташкент, 2023. Март 17-18. – С. 157-160.

6. Xasanov A.S., Asadov I.S., Ruziev U.N., Parmonov F.M., Muhammediev M.G., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Kurbonov X.F. Извлечение ценных компонентов из сбросных растворов молибдена производство НПО ПРМИТС АО “АГМК” / “Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров” материалы научной конференции. – Ташкент, 2023. Март 17-18. – С. 653-656.

7. Qurbanov H.G., Rustamov M.K., Mirzaolimova S.S., Abdullayeva S.S., Gafurova D.A. Preparation and properties of fibrous anion exchange material / “Analitik kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari. – Toshkent, 2023. 11-12-may. – В. 336.

8. Kurbonov X.G., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Ruzmetov D.A. Синтез анионита на основе гранулированного поливинилхлорида / Ўзбекистон Миллий университети талабалар ва илмий тадқиқотчиларининг илмий конференцияси. – Тошкент, 2022. 28-апрель. – Б. 86-87.

9. Kurbonov X.F., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Ruzmetov D.A. Триэтаноламин билан модификацияланган полиакрилонитрил асосида қийин ёнувчан материал олиш / “Кимёнинг ривожида фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Тошкент, 2022. 22-23-сентябрь. – Б. 364-365.

10. Qurbanov H.G., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Temirov N.N., Toshpulatova M.Sh. Poliakrilonitril va trietanolamin asosida polifunksional anion almashinuvchi material sintezi / “Нодир ва ноёб металлар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Термиз, 2023. 28-29-апрель. – Б. 139-141.

11. Xasanov A., Rustamov M., Kurbonov X., Umaraliyev I., Isomiddinov J., Nasrullaev N., Temirov O., Usmonov Sh. Извлечение молибдена и рения различными сорбентами из сернокислых растворов АО / “Нодир ва ноёб металлар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Термиз, 2023. 28-29-апрель. – Б. 98-99.

12. Qurbanov H.G., Rustamov M.K., Gafurova D.A. Poliakrilonitril aosida qiyin yonuvchan mato olish / “Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining ilmiy va ishlab chiqarish sohasidagi integratsiyasi” mavzusidagi xalqaro olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Toshkent, 2023. – В. 49.