ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ

БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ГАФУРОВА ДИЛФУЗА АНВАРОВНА**

**Полиакрилонитрил толаси асосида анионит, поликомплексонлар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг физик кимёвий хусусиятлари**

**02.00.04 - Физик кимё**

**02.00.06 - Юқоримолекуляр бирикмалар**

**(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2015 йил

УДК: 541. 64: 678. 745. 547. 235

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата докторской диссертации

Content of the abstract of doctoral dissertation

|  |  |
| --- | --- |
| Гафурова Дилфуза Анваровна  Полиакрилонитрил толаси асосида анионит,  поликомплексонлар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг  физик-кимёвий хусусиятлари............................................................................. | 3 |
| Гафурова Дилфуза Анваровна  Физико - химические особенности образования, свойств  анионитов и поликомплексонов на основе  полиакрилонитрильного волокна.................................................................... | 27 |
| Gafurova Dilfuza  Phisico - chemical characteristic of formation,  properties of anion exchangers and polycomplexones  on the basis of acrylic fiber................................................................................... | 51 |
| Эълон қилинган ишлар рўйхати  Список опубликованных работ  List of published works......................................................................................... | 72 |

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ГАФУРОВА ДИЛФУЗА АНВАРОВНА**

**Полиакрилонитрил толаси асосида анионит, поликомплексонлар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг физик кимёвий хусусиятлари**

**02.00.04 - Физик кимё**

**02.00.06 - Юқоримолекуляр бирикмалар**

**(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2015 йил

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.09.2014/В2014.5.К65 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Докторлик диссертациясининг тўла матни Ўзбекистон миллий университети ҳузуридаги Фан доктори илмий даражасини берувчи 16.07.2013.К.01.02 рақамли илмий кенгаш веб-саҳифасида

ik-kimyo.nuu.uz манзилига жойлаштирилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифада ik-kimyo.nuu.uz манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим портали [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz) манзилига жойлаштирилган.

|  |  |
| --- | --- |
| **Илмий**  **маслаҳатчи**: | **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**  кимё фанлари доктори, профессор |
|  |  |
| **Расмий**  **оппонентлар:** | **Сидиков Абдужалил Сидикович**  кимё фанлари доктори, профессор |
|  |  |
|  | **Рафиков Адхам Салимович**  кимё фанлари доктори, профессор |
|  | **Агзамходжаев Анварходжа Атаходжаевич** |
|  | кимё фанлари доктори, профессор |
|  |  |
| **Етакчи ташкилот:** | Тошкент Давлат техника университети қошидаги “Фан ва тараққиёт” ДУК |

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 16.07.2013.К.01.02 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашнинг «\_\_\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2015 йил соат\_\_\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. Е-mail: nauka@nuu.uz).

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (02 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил:100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2015 йил «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ тарқатилди.

(2015 йил «\_\_\_\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_даги \_\_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Х.И.Акбаров**

Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш раиси к.ф.д., профессор

**Б.А.Мухамедгалиев**

Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш котиби к.ф.д., профессор

**Х.Т.Шарипов**

Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

**КИРИШ (Докторлик диссертацияcи аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Жаҳонда илмий-техник тараққиёт натижасида, иқтисодиёт тармоқлари, айниқса, саноат ишлаб чиқаришининг жадал ривожланишида ҳамда экологик муаммоларни ҳал этишда, рақобатбардош ва экологик тоза маҳсулотларни ишлаб чиқаришда замонавий технологияларни қўллаш табора долзарб масалага айланиб бормоқда. Бу, айниқса, саноат миқёсида сувни тайёрлашда, технологик эритмалардан қимматбаҳо ва рангли металларни ажратиб олишда, оқава сувларини замонавий, жумладан, ионалмашиш технологияларни қўллаган ҳолда тозалашда яққол намоён бўлмоқда. Кейинги ўн йил давомида ионалмашиш технологияларига бўлган талаб 2 баробар ортиб, ушбу технологиялар асосида сувни тозалашда зарур бўлган жами реагентларнинг 30 фоизини ионитлар ташкил этди.

Ўзбекистонда мустақиллик йилларида ишлаб чиқариш соҳаларига замонавий технологияларни қўллаш борасида кенг қамровли дастурлар яратилди. Шу мақсадда, мамлакатимизда ионитларнинг янги такомиллаштирилган турларини яратиш бўйича кўпгина илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Жумладан, «Ўзкимёсаноат» АЖ корхоналарида ионитларни саноат миқиёсида ишлаб чиқариш бўйича самарали чора-тадбирлар амалга оширилмоқда.

Ионит ва комплекс ҳосил қилувчи функционал полимерлар олиш, уларни синтез жараёнларини тадқиқ қилиш физикавий ва юқоримолекуляр бирикмалар кимёсининг долзарб муаммоларидан бири ҳисобланади. Ионит ва поликомплексонлар хоссаларининг, ҳосил бўлишининг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш, ушбу муаммони ечишда асосий восита ҳисобланади ҳамда синтез жараёнларини бошқариш орқали керакли таркиб, шунингдек комплекс хоссага эга бўлган ионалмашувчи полимер материаллар олиш имкониятларини яратади. Комплекс хоссали сорбентлар учун, айниқса, селективлик хоссаси аҳамиятлидир. Селективликни оширишнинг асосий йўли эса ионалмашув материалларни ташкил қилувчи полимер молекулалари таркибига ютилаётган маҳсулотга нисбатан мойиллиги юқори бўлган, функционал гуруҳларни махсус кетма-кетликда жойлаштириш ҳисобланади. Ион алмашинувчи толасимон материаллар ва поликомплексонлар ионитларнинг истиқболли турларидан бири ҳисобланади. Селектив хоссага эга бўлган сорбентларни толасимон материаллар асосида олиш бир қатор афзалликларга олиб келади. Жумладан, улар катта солиштирма сиртга эга бўлгани учун уларда сорбция ва десорбция жараёнларини юқори тезликда ўтказишда, ҳамда атроф муҳитдаги ниҳоятда оз миқдорда бўлган заҳарли моддаларни тозалашда юқори самарадорликни таъминлайди.

Ион алмашувчи материалларни қўлловчи технологиялар ёрдамида сув ўтлари, нефть ҳамда газ конларидаги табиий тузли эритмалардан йод ва бромни 90 фоизгача ажратиб олинади. Улар биологик фаол моддалар эритмаларини концентрлашда, металл нанозаррачалари билан каталитик системалар олишда ишлатилади. Бундай ион алмашувчи толасимон материаллар олишда, Республикамиздаги «Навоиазот» АЖнинг маҳсулоти ҳисобланган полиакрилонитрилли «нитрон» толаси кенг миқёсда қўлланилади. Полиакрилонитрил толаси таркибида реакцион фаол нитрил гуруҳи бўлгани учун кимёвий ўзгаришларга осон учрайди ва унинг асосида турли хил ионалмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи материаллар олинади. Бугунги кунгача полиакрилонитрил толаси асосида сорбентлар олиш бўйича тадқиқотлар асосан амалий кўринишга эга бўлиб, сорбентлар синтези жараёнининг фундаментал томонларини ривожлантириш аҳамиятлидир. Шу сабабли бугунги кунда «нитрон» толаси асосидаги анионитлар ва поликомплексонлар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш ҳам назарий, ҳам амалий нуқтаи назардан долзарбдир.

Мамлакатимизда бундай сорбентларга талаб юқорилигини ҳисобга олган ҳолда, маҳаллий хомашё асосида толасимон сорбентлар олишнинг жорий этилиши ҳукуматимиз томонидан янги турдаги кимё маҳсулотларини ишлаб чиқаришни ўзлаштиришни жадаллаштириш, шу асосда республиканинг кимё саноати корхоналарини янада барқарор ривожлантириш ва импорт ўрнини босувчи маҳсулотларни ишлаб чиқариш бўйича муаммоларни ҳал қилишнинг имкониятларини яратади.

Мазкур диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2008 йил 15 июлдаги ПҚ-916-сон «Инновацион лойиҳалар ва технологияларни ишлаб чиқаришга татбиқ этишни рағбатлантириш борасидаги қўшимча чора-тадбирлар» ҳамда 2009 йил 11 март ПҚ-1071-сон «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури» тўғрисидаги қарорларида белгиланган вазифаларни муайян даражада ҳал этишга хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги.** Мазкур диссертация республикафан ва технологиялар ривожланишининг қуйидаги устувор йўналишларига мос равишда бажарилган: ИТД-9 «Қишлоқ хўжалик ва саноатнинг турли соҳаларида маҳаллий хомашё асосида кимёвий махсулотлар қўллаш ва ресурс асровчи янги технологиялар яратиш»; ИТД-10 «Синтетик ва табиий маҳаллий хомашё асосида янги доривор моддалар яратиш ва уларни ишлаб чиқаришнинг янги юқори самарали технологияларини ишлаб чиқиш»; ИТД-12 «Органик, ноорганик полимер ва бошқа мавжуд материаллар олишнинг янги технологиялари».

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи.** Дунёнинг бир қатор етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, Federal University of Sao, Carlos-UFSCar (Бразилия), University of Wisconsin- reen Bay, Madison (АҚШ), Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut (Германия), University Ca’Foscari of Venice (Италия), Sant Longowal Institute of Engineering and Technology (Ҳиндистон), Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Беларуссия), Lublin University of Technology (Польша), Москва кимё - технология университетларида (Россия) донадор ионалмашувчи сорбентлар, мембраналар, поликомплексонлар ҳосил бўлиши кинетика ва механизми, хоссаларининг физик-кимёвий хусусиятлари бўйича кенг қамровли илмий-амалий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ион алмаштирувчи ва комплекс ҳосил қилувчи полимер материаллар синтез қилиш ҳамда уларнинг селективлигини ошириш юзасидан олиб борилган илмий-тадқиқотлар натижасида жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: ионитлардаги ионли мувозанат константаси қийматларини аниқлаш орқали ионалмашувчи сорбентларнинг селективлик даражасини баҳолаш услублари яратилган (Federal University of Sao, Carlos-UFSCar; Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut); толасимон ва донадор сорбентлар экология, гидрометаллургия ва бошқа соҳаларда, масалан, қимматбаҳо металларни рафинация қилувчи эритмалардан, оғир металларни оқава сувлардан ажратиб олишда қўллаш имкониятлари кўрсатилган (Москва кимё-технология университети; Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus; Lublin University of Technology); қўлланилаётган анионит ва поликомплексонлар маълум ионлар сорбциясини таъминловчи тузилишга, яъни селектив хоссага эга бўлиши аниқланган (University of Wisconsin - Green Bay, Madison; Sant Longowal Institute of Engineering and Technology); стирол ва дивинилбензол сополимерлари асосидаги кучли кислотали гуруҳ тутган катионитларни физик-кимёвий хоссалари ва олиниши жараёнларини компьютер моделлаш орқали селектив сорбентлар яратиш бўйича бир қатор дастурлар ишлаб чиқилган (Lublin University of Technology).

Бугунги кунда дунёда ионалмашувчи толасимон сорбентлар олиш кинетикаси ва механизмини тадқиқ қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш, афзалликларини ёритиш ҳамда металл ионлари анализи бўйича, экология ва гидрометаллургиядаги технологик муаммоларни ечишга қаратилган устивор йўналишларда илмий изланишлар олиб борилмоқда.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Адабиётлар таҳлили натижалари шуни кўрсатадики, илгаридан полиакрилонитрил модификациясига катта эътибор қаратиб келинган. Жумладан, ҳориж олимлари Зильберман Е.Н., Зверев М.П., Вольф Л.А., Солдатов В.С., Косандрович Е.Г., Wang L.S., Carraher C.E., Геллер Б.Э., Inamuddin Dr., Mohammad Luqmanлар полиакрилонитрил асосида турли хил анион ва катион алмашувчи материаллар синтези билан шуғулланганлар ва уларнинг сорбцион хоссаларини тадқиқ қилганлар. Ўзбек олимлари Ахмедов К.С., Ризаев Н.У., Асқаров М.А., Жалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М. ва бошқалар ўз илмий изланишларида полиакрилонитрилнинг нитрил гуруҳларини кимёвий ўзгартиришга учратиб ионалмашувчи полимерлар синтез қилиш муаммоларини ечишга катта хисса қўшганлар. Бунда, асосий эътибор полиакрилонитрилни гидролиз қилиш йўли билан нефть кимёси саноатида қўлланиладиган сувда эрувчи полимерлар олишга қаратилган.

Бироқ, айни полимернинг, айниқса, диаминлар билан модификациялаш жараёнининг физик-кимёвий қонуниятлари ва улар асосида поликомплексонлар олишнинг амалий усуллари ўрганилмаган. Янги турдаги толасимон анионит ва поликомплексонлар олиш, хоссалари физик-кимёвий қонуниятларини тадқиқ қилиш, махсус комплекс хоссага эга бўлган полимер материаллар яратиш имконини беради.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Мазкур диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган ИТД-9.14 «Маҳаллий хомашёлар асосида янги толали ион алмашувчи полимерларни ишлаб чиқиш» (2006-2008 йй.), А-10.031 «Юмшоқ тўқималардаги йирингли-некротик касалликларни даволашда комбинирланган бактерицид материалларни яратиш» (2009-2011 йй.), ИТД-12.61 «Маҳаллий хомашё асосида ион алмашувчи сорбентлар билан нефть ва газ қудуқларидан чиқадиган сувлардан галогенларни ажратиб олиш технологиясини яратиш» (2012-2014 йй.), А-7-23 «Маҳаллий сорбентлар ёрдамида мис ионларини оқава сувлардан ажратиб олиш технологияси» (2015-2017 йй.), А-12-53 «Полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар билан атроф муҳит объектларидан экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усулларини ишлаб чиқиш» (2015-2017 йй.) мавзусидаги тадқиқотлар таркибий қисмига киритилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** полиакрилонитрил толасини модификациялаш орқали анионит ва поликомплексонлар ҳосил бўлиши ҳамда хоссаларининг физик-кимёвий хусусиятларини аниқлашдан иборат.

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

1,1-диметилгидразин ва унинг ноорганик аналоглари билан полиакрилонитрил толасини кимёвий ўзгартиришнинг кинетик қонуниятларини таҳлил қилиш;

полиакрилонитрил толасини органик диамин (гексаметилендиамин, этилендиамин) лар билан ўзаро таъсирланиш кинетик қонуниятларини тадқиқ қилиш;

азотли асослар билан «нитрон» толасининг нитрил гуруҳлари ўзаро таъсир жараёнига гидроксиламиннинг каталитик таъсирини илгари таклиф қилинган механизмини исботлаш;

диаминлар билан модификацияланган полиакрилонитрил толасини малеин ангидриди билан таъсирланиш ёки қолдиқ нитрил гуруҳларини гидролиз қилиш кинетикасини тадқиқ қилиш орқали полиамфолит табиатига эга бўлган янги поликомплексонлар олишнинг мақбул шароитини аниқлаш;

гексаметилен- ва этилендиамин билан «нитрон» толасини модификациялаш орқали олинган поликомплексонларга Cu(II) ионлари, толасимон анионитларга , арсеназо (III) ионлари сорбцияси жараёнларини кинетик ва термодинамик қонуниятларини тадқиқ қилиш;

галоген тутган анионитлар олиш жараёнининг ўзига хос хусусиятларини аниқлаш ҳамда улар асосида бактерицид материаллар олиш ва юмшоқ тўқималардаги йирингли-некротик касалликларини даволаш учун боғловчи воситалар сифатида қўлланиладиган, йод ва хитозан тутган комбинирланган бактерицид ион алмашувчи материаллар яратиш ва тиббий-биологик хоссаларини тадқиқ қилиш.

синтез қилинган сорбентларни реал объектларда синаб кўриш ва амалиётга тадбиқ этиш.

**Тадқиқотнинг объекти –** сифатидаполиакрилонитрил толаси, анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи материаллар, азотли асослар, диаминлар, рангли металл тузлари, органик реагентлар, галогенлар олинган.

**Тадқиқотнинг предмети –** кимёвий ўзгаришлар, сорбция, десорбция, регенерация, жараёнлар кинетикаси ва термодинамикаси.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотлар жараёнида ИҚ-, УБ- спектроскопия, рентгенография, дифференциал термик таҳлил, потенциометрия каби замонавий назарий ва экспериментал тадқиқот усуллари қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор сувли ва органик муҳитларда азотли асослар билан полиакрилонитрил толаси ўзаро таъсир кинетикасининг ўзига хос хусусиятлари ҳамда модификацияланган толалар юқори солиштирма сиртга эга бўлганлиги учун модификация реакциясининг тезлиги фақат қаттиқ фазада жойлашган полимернинг нитрил гуруҳлари концентрациясига боғлиқлиги аниқланган;

илгари аниқланган оз миқдордаги гидроксиламиннинг азотли асослар билан «нитрон» толасини модификациялаш жараёнига каталитик таъсир механизми исботланган;

полиакрилонитрил толасини гексаметилендиамин билан шунингдек, этилендиамин ва дихлорэтан билан кетма-кет ишлов бериш йўли орқали тармоқланган тузилишли, кучли асос хоссага эга бўлган анионитлар олиш усули ишлаб чиқилган ҳамда уларни , галоген, арсеназо (III) ионларига нисбатан юқори сорбциялаш қобилиятига эга эканлиги аниқланган;

илк бор гексаметилендиамин билан модификацияланган «нитрон» толасининг амин гуруҳлари малеин ангидриди билан таъсирланиши орқали ёки қолдиқ нитрил гуруҳларни гидролиз қилиш йўли билан янги полиамфолит табиатига эга бўлган поликомплексонлар синтез қилишнинг мақбул шароитлари келтирилган ҳамда Сu(II) ионларига нисбатан селектив сорбентлар олишга эришилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

олинган анион алмашувчи материаллар  ионларини сорбциялаш қобилиятига эга бўлиб, ушбу хосса бўйича чет элда қўлланиладиган ионитлардан афзалроқ бўлишига эришилган;

полимерларга иммобилланган арсеназо (III) ва бошқа аналитик реагентларни қўллаш орқали турли хил металл ионларининг тезкор анализ қилиш услуби яратилган;

йод тутган полимерлар ва хитозан асосида комбинирланган бактерицид хоссали полимер боғловчи материаллар ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларнинг ишончлилиги** ИҚ-, УБ- спектроскопия, рентгенография, дифференциал термик анализ, потенциометрия каби замонавий усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги билан асосланган. Ион мувозанат, молекуляр адсорбция жараёнлари кинетикаси ва термодинамикаси хақидаги замонавий назарияларда ишлатиладиган тенгламаларни қўллаш орқали олинган натижаларни таҳлил қилиш билан хулосалар чиқарилган ҳамда математик статистика усуллари билан қайта ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот ишининг илмий аҳамияти полиакрилонитрил толаси асосида кучли ҳамда кучсиз асос табиатига эга бўлган анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи полимер материалларни яратишнинг мақбул шароитларини аниқлашдан иборат.

Ишнинг амалий аҳамияти шундан иборатки, олинган анион алмашувчи материаллар ва поликомплексонлар оқава сувлардан бихромат ионларини ажратиб олишда; таркибида арсеназо (III) тутган полимер реагентлар оғир металларни анализ қилишда; илк бор йод тутган анионитлар асосида олинган комбинирланган бактерицид материаллар қандли диабет асорати туфайли вужудга келган юмшоқ тўқималардаги йирингли некротик касалликларини даволашда самарали натижаларга эришилган.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Тадқиқот натижалари асосида илк бор полиакрилонитрил толаси асосида хром ионларига нисбатан селектив бўлган толасимон сорбентлар синтези бўйича Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг «Толасимон анионитни олиш усули» (№IAP 02518, 21.10.2004 й.) патенти олинган;

толасимон сорбентлар асосида йод тутган антибактериал хусусиятли полимер материаллар олиш бўйича Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг «Таркибида йод бўлган толасимон материалларни олиш усули» (№IAP 03130, 07.07.2006 й.) патенти олинган;

толасимон сорбентлар ёрдамида ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усул оқава сувлардаги металл ионларини тозалаш ва ажратиб олиш жараёнини анализ қилишда «Навоиазот» ва «Электрокимё завод» акциядорлик жамият корхоналарига жорий қилинган («ЎЗКИМЁСАНОАТ» ДАКнинг 2015 йил 10-июндаги 01/3-2246/И-сон маълумотномаси). Бунда аниқлаш самарадорлиги 10-20% га ортган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқотнинг асосий натижалари 20 дан ортиқ илмий-амалий анжуманлар, шу жумладан 6 та халқаро анжуманларда, хусусан: «Under the sponsorship of IUPAC 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт Петербург, 2008); 4- Санкт-Петербург ёш олимлар «Современные проблемы науки о полимерах» анжуманида (Санкт - Петербург, 2008); IV Халқаро сорбция и экстракция интернет - симпозиумида (ISSE-2011) (Россия, 2011); «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014)» XIV конференцияси ва «Кинетика и динамика обменных процессов» 3- Умумроссия симпозиуми (Воронеж, 2014); «Теория и практика хромотографии» Умумроссия конференцияси (Самара, 2015); «Actual problems of polymer chemistry and physics» (Tashkent 2006); «Мониторинг распространения и предотвращения особо опасных болезней животных и птиц» IV халқаро илмий анжуманда, (Самарканд, 2011); «Наука о полимерах: Вклад в инновационное развитие экономики» (Тошкент, 2011) мавзусидаги халқаро илмий-амалий конференцияларда маъруза қилинган.

**Тадқиқот натижаларнинг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича 40 та илмий иш, жумладан, 10 та илмий мақола республика ва 5 та илмий мақола халқаро журналларда чоп этилган, тадқиқотлар интеллектуал устиворлиги Ўзбекистон Республикасининг 2 та патенти билан муҳофаза этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация кириш, еттита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, илова ва 200 саҳифадан иборат матн, 136 та расм ва 33 та жадвал ва 12 та иловалардан иборат.

**ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

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

Биринчи боб**«Полиакрилонитрил ва унинг сополимерларини кимёвий ўзгартириш орқали анионит ва поликомплексонлар олишнинг физик-кимёвий хусусиятлари»**да асосан полиакрилонитрил (ПАН), ҳамда унинг сополимерларини азотли асослар билан кимёвий модификациялаш орқали анионит, поликомплексонлар олишнинг физик-кимёвий қонуниятлари натижалари қиёсий кўриб чиқилган ва таҳлил қилинган.

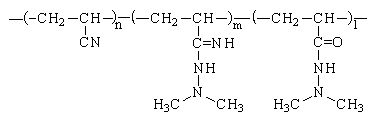
Ушбу таҳлил натижасида, полиакрилонитрил толаси нитрил гуруҳларининг гидролиз қилиниши сувда эрувчан полимерлар ҳосил бўлишига, ишқорий гидролиз карбоксил гуруҳ тутган, кислотали гидролиз эса амид гуруҳ тутган сувда эрувчан полимерлар ҳосил бўлишига олиб келиши ҳамда гидразин, гидроксиламин каби азотли асослар билан модификациялаш орқали эса юқори алмашув сиғимига эга материаллар олиш имкониятлари келтирилган. Атроф муҳитни муҳофаза қилишда ва гидрометаллургияда ион алмашувчи толасимон материалларнинг қўлланиши ҳақида хориж ва мамлакатимиз тадқиқотчиларининг изланиш натижалари ҳам шу бобда ўз аксини топган.

Иккинчи боб **«Полиакрилонитрилли нитрон толасини азоттутган асослар таъсирида кимёвий ўзгаришининг физик-кимёвий хусусиятлари»**даПАН- толасини азоттутган асослар билан кимёвий модификациялашнинг физик-кимёвий қонуниятлари аниқланган.

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

«Нитрон» толасининг 1,1- ДМГ билан таъсирланиши 333-393К да олиб борилган, аммо ушбу шароитда «нитрон» толаси хоссаларида ўзгариш кузатилмаган, яъни ушбу шароитда «нитрон» толаси -CN гуруҳлари билан 1,1-ДМГ орасида реакция бормаган. Шунинг учун модификациялаш реакциясига гидроксиламин (ГА) билан қисман ишланган, яъни активланган «нитрон» ишлатилди. Бунда ГА билан модификацияланган тола HCI бўйича ион алмашув сиғимига 1 мг-экв/г га тенг бўлган. Кейинги реакция 373К да 5cоат давомида олиб борилган, ушбу шароитда 1,1-ДМГ билан модификацияланган полимер HСI бўйича 3,2 мг-экв/г статик алмашув сиғимига (САС) эга бўлган. САСнинг ушбу қиймати СN- гуруҳларни 36% амидин гуруҳларига айланишидан далолат беради.

Диметилгидразидлаш маҳсулотининг потенциометрик эгри чизиқларида иккита рКα 5,3 ва 3,3 қийматларига мос бўлган сакраш кузатилади. 1,1-ДМГ билан модификацияланган намуналарнинг ИҚ- спектрларида нитрил гуруҳларининг валент тебранишларига мос келувчи 2240см-1 ютилиш чизиғининг интенсивлиги камайиши, >NH гуруҳлари валент ва деформацион тебранишларига мос келувчи 3200 - 3500 ва 1580см-1 янги ютилиш чизиқлари пайдо бўлган. >С=N- гуруҳни валент тебранишларига қарашли 1640см-1 даги ютилиш чизиғи кузатилган. Олинган полимернинг тузилишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Гидроксиламин (ГА) аммиакнинг ҳосиласи ва гидразин аналоги ҳисобланади. Л.А.Вольф, М.П.Зверев, C.E.Carraher, L.S.Wang, Г.А.Кулинский ва бошқа олимлар ишларида ПАН ни ГА билан модификациялаш орқали юқори статик алмашув сиғимли анион алмашувчи материаллар олинган. ПАН ни ГА билан модификациялаш бўйича тадқиқотларнинг катта ҳажмга эга бўлишига қарамасдан жараённинг физик-кимёвий хусусиятлари етарли ўрганилмаган. Юқоридаги муаллифлар ишларида ГА билан модификациялаш тола тузилишининг бузилишига ва полимернинг эришига олиб келган. Шунинг учун модификациялаш жараёнини тикувчи агент гидразин иштирокида олиб борилди ва натижада полимер структурасида уч ўлчамли тўрлар ҳосил бўлиши бу эса сорбентнинг кимёвий барқарорлигини ортишига олиб келади.

Реакция давомийлиги ва ҳарорати ортиши билан олинган толаларнинг -СN гуруҳлар ўзгариш даражаси ортади. (-СN гуруҳлар ўзгариш даражаси дастлабки ва модификацияланган толани ИҚ- спектрларини тадқиқ қилиш ва НСI бўйича САС ни аниқлаш орқали аниқланган). (1-расм).

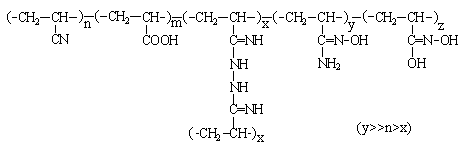
|  |  |
| --- | --- |
|  | **1-расм. ПАН толасини ГА билан ўзаро таъсирланишида нитрил гуруҳлар ўзгариш даражасининг реакция давомийлигига боғлиқ-лиги.** *1, 2, 3, 4- реакция ҳарорати мос равишда 338, 348, 363, 373К (ванна модули 1:50; [ГА]=5%, [ГД]=0,7%)***.** |

Реакциянинг 365К ҳароратдан юқорида олиб борилиши ўзгариш даражасининг пасайишига олиб келади. Олинган натижанинг энг қизиқ томони шундан иборатки, 30 дақиқадан камроқ вақтда олинган реакция маҳсулотлари бўккан ивиқсимон тизимга эга бўлган. Кейинчалик реакция давомийлигини ортиши эса мустаҳкам толалар ҳосил бўлишига олиб келган. Демак, бошланғич 30 дақиқада фақат гидроксиламидлаш маҳсулотлари ҳосил бўлган, сўнгра гидразидлаш реакцияси содир бўлиб ва толанинг мустаҳкамлиги ошган. Бу шароитда САС 5-5,5 мг-экв/г қийматига эга бўлган модификацияланган тола олинган. Чокловчи агент иштирокида олинган модификацияланган толалар кислота ва ишқор эритмаларига, ПАН эритувчиларига нисбатан барқарор эканлиги кўрсатилди. Жараён кинетикасини ўрганиш орқали «нитрон» толасининг ГА билан таъсирланиш реакция тезлиги тенгламаси аниқланган ва у қуйидаги кўринишга эга:



Кўриниб турибдики, жараённинг гетероген табиатига қарамасдан реакция ҳам гидроксиламин, ҳам полимернинг нитрил гуруҳлари бўйича биринчи тартибга эга. Кузатилаётган холатни гомоген реакциялардаги каби полимер нитрил гуруҳларига етиб боришини осонлаштирувчи толанинг юқори солиштирма сиртга эгалиги билан изоҳлаш мумкин.

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



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

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

Шундай қилиб, тадқиқотлар натижаси «нитрон» толасини азотли асослар билан модификациялаш жараёни гомоген реакцияларда кузатиладиган қонуниятларга бўйсуниши кўрсатилди.

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

2- расмдан кўриниб турибдики, реакция 373К ҳароратда, ГМДнинг 50% сувли эритмасида 6 соат давомида олиб борилганда сорбентнинг НСI бўйича САС қиймати 2,0 мг-экв/г дан ошмайди, яъни бу ўзгариш даражасининг 34% ини ташкил этади.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **2-расм. ПАН толасини ГМД билан таъсирланишида нитрил гуруҳлари ўзгариш даражаси-нинг реакция давомийлиги билан ўзгариши.** *1, 2, 3- реакция ҳарорати мос равишда 353, 363, 373К (ванна модули 1:50; [ГМД]=50%)***.** |

Реакцион аралашмага 3% ГА қўшиш натижасида жараён фаоллашиб, олинган толаларнинг САС қиймати кескин ортди ва унинг қиймати 3,5 мг-экв/г га тенг бўлди.

Олинган натижалар асосида ГМД ва ПАНни СN- гуруҳлари бўйича реакция тартиблари ҳисобланди. «Нитрон» толаси билан ГМД таъсирланишининг реакция тезлиги тенгламаси қуйидагича кўринишга эга:



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

1- жадвал

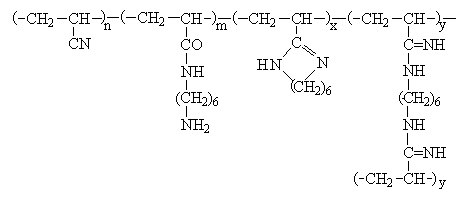
ГМДни сувли эритмасида модификацияланган ПАН толасининг

функционал таркибини аниқлаш натижалари

*[ГМД]=50%, [ГА]=3%, Т=373К*

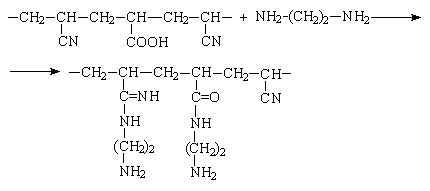
|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| САС, мг-экв/г | | | | | | |
| НСI бўйича | 0,1н NaCI бўйича | 10% NaCI бўйича | бирламчи амино гуруҳ | иккиламчи амино гурух | учламчи амино гуруҳ | НСIO4 бўйича |
| 3,7 | 1,6 | 1,6 | 0,4 | 1,6 | 3,4 | 5,4 |
| 3,9 | 1,8 | 1,8 | 0,5 | 1,5 | 3,9 | 5,9 |
| 4,4 | 2,0 | 1,9 | 0,5 | 1,7 | 4,6 | 6,8 |

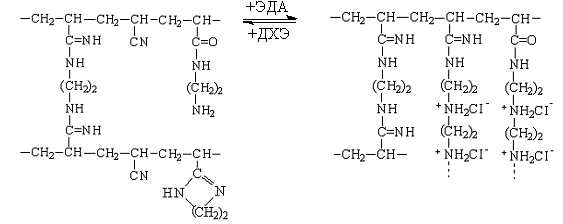
Потенциометрик титрлаш, ИҚ-спектроскопик ҳамда функционал гуруҳлар таҳлили натижалари асосида маҳсулотнинг кимёвий тузилишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



ПАН толасини ГМД нинг бутанолли эритмасида модификациялаш жараёни ўтказиш натижасида ҳам юқоридаги каби натижалар олинган. Ош тузи бўйича САСнинг мавжудлиги, ПАН толасини ГМД билан модификациялаш натижасида ҳосил бўлган анионитлар (СМА-1) фақат кучсиз эмас, балки кучли асосли гуруҳларга эгалигини кўрсатади. «Нитрон» толасини ГМД билан органик муҳитда модификациялаш натижасида кучли асосли гуруҳлар миқдори сувли эритмалардаги модификациялаш реакцияларга қараганда кўпроқ бўлиши аниқланди.

ПАН толасини этилендиамин (ЭДА) билан модификациялашда толанинг САС қиймати 1,6мг-экв/г дан ошмаган. Маълумки, сорбентларнинг САСнинг қиймати уларга ионалмашув хоссасини берувчи функционал гуруҳлар миқдорига боғлиқ. Функционал гуруҳлар миқдорини модификацияланган полимернинг ён занжирларини узайтириш орқали кўпайтириш мумкин. Бундай узайтиришга «нитрон» толасини дихлорэтан (ДХЭ) иштирокида ЭДА билан модификациялаш орқали эришилди ва у сорбентнинг (СМА-5) САС ни 6,0 мг-экв/г гача ортишига олиб келди. Олиб борилган реакцияни қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:





Кўриниб турибдики, «нитрон» толасини ЭДА билан модификациялаш жараёнида ДХЭ қўшилиши компонентлар орасидаги поликонденсацияланиш реакцияси содир бўлишига ва олигомер занжирларнинг узайишига олиб келади. Олинган натижалар полимер ён занжирларини поликонденсацияланиш орқали юқори алмашув сиғимига эга бўлган сорбентларни олиш имкониятларини очиб берди.

Юқорида таъкидлаб ўтилгандек, нитрил гурухларининг баъзи бир азотли асослар билан реакцияга киришиш фаоллиги оддий шароитда жуда ҳам суст бўлади. Шунинг учун полимерлар нитрил гуруҳларини модификациялаш жараёнида ГА эритмалари билан ишлаш орқали фаоллаштирилади. Ушбу кузатилган ҳодисанинг механизми илгари таклиф қилинган бўлиб, у толанинг нитрил гуруҳлари ГА билан таъсирлашиб амидооксим гуруҳлар ҳосил қилиши, улар эса амин тутган гуруҳларга осон алмашиниши ва гидроксиламинни реакцион эритмага қайтишидан иборат. Аммо адабиётларда ушбу механизмни тўлиқ тасдиқловчи исботлар келтирилмаган. ГА нинг каталитик таъсирини 2 - жадвалда келтирилган натижалар билан кўрсатиш мумкин.

2- жадвал

**Турли хил шароитларда модификацияланган ПАН ни ўзгариш даражасининг азотли асослар эритмаларининг концентрациясига боғлиқлиги**

*τ=2 соат (ГГ билан), τ=6 соат (ГМД билан) Т=373К*

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

Бунда бир хил шароитда маҳсулотнинг ўзгариш даражаси ГА қўшилганда ГА сиз холатдан юқори эканлиги кўриш мумкин. ГМД билан ГА иштирокида модификациялаш жараёнида сорбентларнинг НСI бўйича САС 4мг-экв/г, ГГ билан эса 3,2мг-экв/г га тенг бўлган.

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

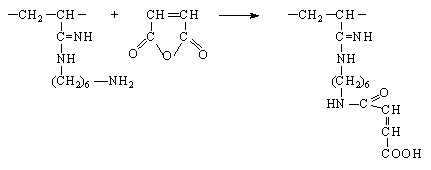
Реакция натижасида реакцион аралашма ва синтез қилинган полимерларнинг таркибида ГА бор ёки йўқлиги сифат реакциялари, 1,1-ДМГ билан модификацияланган полимер таркибида ГА ҳосилалари йўқлигини, қолган реакцион аралашма таркибида ГА борлигини кўрсатган.

ГА билан фаоллаштирилган ва 1,1-ДМГ билан модификацияланган полимерни ИҚ- спектроскопик текширишлар намунада амидоксим гуруҳларга хос бўлган ютилиш чизиқлари йўқолиши кўрсатилган.

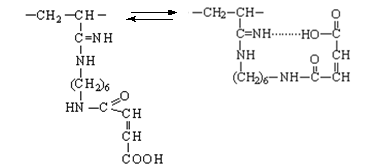
Шундай қилиб, турли хил аминлар билан ГА иштирокида «нитрон» толасининг кимёвий ўзгаришлари бўйича олинган натижалар илгари таклиф қилинган ГА нинг каталитик таъсири механизми исботланди.

Учинчи боб **«Модификацияланган полиакрилонитрил асосида поликомплексонлар олишнинг кинетик қонуниятлари»** да СМА-1анионитини малеин ангидрид билан таъсирлашиш орқали поликомплексонлар олиш кинетикаси ва механизми берилган.

Хелат ҳосил қилувчи поликомплексонлар олиш мақсадида СМА-1 толасини малеин ангидриди билан кимёвий модификациялаш қуйидаги схема бўйича олиб борилган:



Ушбу хелатдаги карбоксил ва аминогуруҳлар ораси олтита метилен звенолари орқали узоқлаштирилган. Бу эса уларга юқори ҳаракатчанликни бериб, хелат ҳосил бўлиш жараёнини осонлаштирган.



Реакция натижасида реакцион аралашма ва синтез қилинган полимерларнинг таркибида ГА бор ёки йўқлиги сифат реакциялари, 1,1-ДМГ билан модификацияланган полимер таркибида ГА ҳосилалари йўқлигини, қолган реакцион аралашма таркибида ГА борлигини кўрсатган.

3- расмдан кўриниб турибдики, поликомплексонларнинг NaOH бўйича САС қиймати реакция давомийлиги билан ортган, HCI бўйича эса камайган. Кузатилаётган ҳодиса таклиф қилинаётган реакция схемасини тасдиқлади ва СМА-1 толаси ҳамда МА орасидаги таъсирланиш аминогуруҳларни амид гуруҳларига айланишидан ва сорбент таркибида карбоксил гуруҳлар пайдо бўлишидан далолат берган.

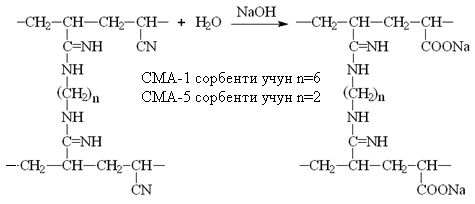
СМА-1 ва олинган поликомплексонни ИҚ- спектрлари солиштирилганда маҳсулотда янги 1711см-1 да >С=О гуруҳларининг валент тебранишларига мос келувчи ютилиш чизиғи пайдо бўлиши кузатилган. Аминогуруҳларга мос келувчи чизиқлар интенсивлиги камайган ва улар ички молекуляр водород боғлар ҳосил бўлиши хисобига кенгайган.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **3- расм. СМА-1 сорбентини МА билан таъсирланиш кинетикаси.**  *1 - НСI бўйича САС;*  *2- NaOH бўйича САС. Т= 353К.* |

СМА-1-МА поликомплексонининг полиамфолитлик хоссалари Сu(II) ва  ионларини эритмалардан динамик шароитда ютилиши орқали кўрсатилган. Бунда Сu(II) ионлари бўйича динамик алмашув сиғими (ДАС) 120мг/г ни  ионлари бўйича эса 80мг/г ни ташкил этган. Сu(II) ионлари бўйича сорбцион қобилияти юқорилиги полимернинг кучли хелат ҳосил қилишидан,  ионлари бўйича сорбцион қобилият мавжудлиги эса полимер таркибида кучли асосли гуруҳлар сақланиб қолганлигидан далолат беради.

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

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



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

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

|  |  |
| --- | --- |
|  | **4- расм. СМА-1 (1) ва СМА-5 (2) ларни гидролиз қилиш орқали олинган полимер комплексонларнинг NaOH бўйича САС ни реакция ҳароратига боғлиқлиги.**  *Реакция давомийлиги 30 мин, СNaOH=0,2н. Ванна модули 30.* |

СМА-1 ва СМА-5 сорбентлар ишқорий гидролизининг барча холатларида реакция давомийлиги ва ҳарорат ортиши билан NaOH бўйича САС аввал ортди, сўнг камайди. Кузатилаётган ҳодисани илгари А.Д.Литманович томонидан ПАН нинг чуқур ишқорий гидролизланиш жараёнини ўрганиш натижасида кузатилган ички молекуляр циклланиш ва автоингибирлаш билан тушунтирилди. Кинетик тадқиқотлар NaOH концентрацияси бўйича гидролизланиш реакцияси тезлиги СМА-1 сорбенти учун биринчи даражада, СМА-5 сорбенти учун эса 0,5 даражада эканлиги кўрсатилган.

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

Олинган полимерларни тавсифлаш мақсадида ИҚ- спектрлари таҳлил қилинган ва потенциометрик титрлаш ўтказилган. Олинган натижалар синтез қилинган сорбентларни полиамфолит хоссага эгалигини тасдиқлайди.

Тўртинчи боб «Олинган толасимон сорбентларнинг физик-кимёвий хоссалари» да турли хил реагентларга, шу жумладан кучли оксидловчиларга, сорбентларнинг бардош беришини тавсифлаш учун умумий қабул қилинган тадқиқ усулларидан фойдаланилган.

Кимёвий реагентларга нисбатан энг катта чидамлиликни «нитрон» толасини ГМД билан модификациялаб олинган СМА-1 сорбенти намоён қилган. Кимёвий реагентлар таъсирида намуналарнинг САС қийматининг максимал камайиши 20% дан ошмаган.

Олинган полимерларнинг термик барқарорлигини тавсифлаш учун термогравиметрик анализдан фойдаланилган. Дастлабки «нитрон» толасига қараганда модификацияланган полимерлар дифференциал термогравиметрик анализ (ДТА) эгрилари анча фарқ қилган. Масалан, ГА билан модификацияланган толанинг термик барқарорлиги «нитрон» толасига нисбатан пастлиги ва 423К да парчаланишининг бошланиши кузатилган. Сорбентнинг массасининг бундай кескин камайиши амидоксим гуруҳлар борлиги ва улар парчаланиш жараёнида аммиак ажраб чиқиши ҳисобига осонлашиши кўрсатилган.

Маҳсулотни янада юқори ҳароратларда қиздирилиши «нитрон» толасига қараганда чуқурроқ деструктив ўзгаришларга олиб келган. Худди шундай холат 1,1-ДМГ билан модификацияланган толада ҳам кузатилган.

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

ДХЭ иштирокида ЭДА билан модификацияланган «нитрон» толаси ДТА эгри чизиғи ушбу ионитнинг тармоқланган ва чокланганлиги хақида қўшимча исбот бўла олади.

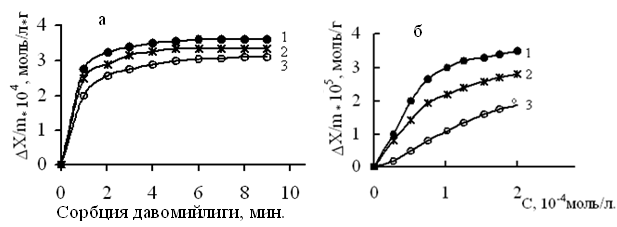
Биринчи масса йўқотиш тезлигининг ортиши 393К да кузатилган ва полимер массасининг 9% йўқолган. Демак, ДХЭ иштирокида ЭДА билан модификацияланган тола массанинг йўқотилиш тезлигининг бундай ортишини пайвандланган олигомер занжирларнинг деструкцияси билан тушунтириш мумкин.

Ион алмашувчи материалларнинг солиштирма сирти ва ғоваклар ўлчамларини ацетонитрил ҳамда бензол буғларини ютилиши орқали аниқланган. Дастлабки полиакрилонитрил толасининг солиштирма сирти 2800-3250м2/г ни ташкил этган бўлса, аминлар таъсирида кимёвий модификациялаш солиштирма сиртни 2-3 баробар камайтирган. Дастлабки ва модификацияланган толалар ғоваклари радиуслари бир биридан кўп фарқ қилмасада, толалар ғовакларининг ҳажми бир даража камайган. Модификациялаш жараёнида дастлабки толаларнинг сорбцион ўлчамлари камайган бўлса ҳам уларнинг қиймати донадор сорбентларга қараганда анча юқоридир.

Модификацияланган толаларнинг тўрсимон тузилишини тавсифлаш учунуларни ДМФ да бўкиш кинетикаси ўрганилган. Натижалар Реней тенгламаси бўйича хисобланган.

Олинган барча анионитлар учун полимер тўрлар тугунларининг зичлиги ёки фаол занжирлар молекуляр массаси Мс қиймати бир бирига яқин бўлиб 650-720 оралиғида ўзгарган. Битта макромолекулага тўғри келадиган тўрсимон тузилмалар чокланиши 100 та тугунга тўғри келган. Бу эса «нитрон» толаси эритувчисида олинган ионалмашувчи сорбентларни кам бўкувчанлигини тушунтиради.

Бешинчи боб «Синтез қилинган анионит ва поликомплексонларни сорбцион хоссалари»да статик шароитда  ионларини сувли эритмаларидан СМА-1 ва СМА-5 сорбентларига ютилиши ўрганилган. Ҳарорат ортиши билан солиштирма адсорбциянинг бироз камайиши кузатилган. (расм 5).



**Расм 5. Турли шароитларда СМА-1 сорбентига бихромат**

**ионларининг ютилиш кинетикаси (a) ва изотермалари (б).**

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

Бихромат ионларини СМА-1 ва СМА-5 сорбентларига ютилиши натижалари асосида жараённинг термодинамик параметрлари хисобланган (3-жадвал).

Олинган натижалар асосида СМА-1 сорбентига қараганда СМА-5 сорбенти учун мувозанат константаси қийматининг анча юқорилиги ҳисоблаб топилган (3-жадвал). Бу эса СМА-5 сорбенти томонидан ионларнинг боғланиши кучлироқ эканлигидан далолат беради. Олинган натижалар СМА-5 сорбентининг SO4--, NO3-, CI-  ионлари тутган технологик эритмаларда сорбцион қобилияти ушбу ионларни тутмаган сунъий эритмалардаги СМА-1 сорбентининг сорбцион қобилияти билан амалда бир хиллигини кўрсатган.

**3-жадвал**

**СМА-1 ва СМА-5 сорбентларига**  **ионларини ютилиши жараёнида термодинамик функцияларининг ўзгариши**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | Г∞, моль/г | К | ΔG, Ж/моль | ΔH, Ж/моль | ΔS,  Ж/моль•К |
| *СМА-1 сорбенти (сунъий эритма)* | | | | | |
| 293 | 0,04 | 509,7 | -15517 |  | -158,54 |
| 303 | 0,03 | 250,0 | -13908 | -55000 | -158,52 |
| 313 | 0,02 | 97,7 | -11925 |  | -159,57 |
| СМА-5 сорбенти (технологик эритма) | | | | | |
| 313 | 0,04 | 33457 | -25998 |  | 17 |
| 323 | 0,03 | 29577 | -27158 | -21557 | 17 |
| 33 | 0,02 | 20578 | -273285 |  | 17 |

Сийрак металларни экспресс аниқлаш учун полимер тизимларини яратиш мақсадида арсеназо (III) ни СМА-1, СМА-2 ва СМА-3 сорбентлар сиртига иммобилизацияланган. Тадқиқотлар ушбу реагентни фақат кучли асос гуруҳ тутган СМА-1 сорбенти билан боғланиши мумкин эканлиги кўрсатган.

СМА-1 сорбентига арсеназо (III) реагентини ютилиш изотермалари ёрдамида ҳисобланган жараённинг термодинамик параметрлари 4- жадвалда келтирилган.

Мувозанат константаси қиймати бирдан анча катталиги СМА-1 сорбентининг арсеназо (III) ни кучли боғлашидан далолат берган. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳарорат ортиши билан Г∞ қиймати ортган, аммо мувозанат константаси қиймати камайган (4-жадвал).

**4- жадвал**

**СМА-1 сорбентига арсеназо (III) реагенти ютилиш жараёнининг мувозанат константаси (К) ва термодинамик функциялари ўзгариши**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | Г∞\*10-4  моль/г | К | ΔG,  Ж/моль | ΔH,  Ж/моль | ΔS,  Ж/моль\*К |
| 293 | 5,3 | 3558,7 | -19955 | -37500 | -59,0 |
| 303 | 8,3 | 2573,8 | -19892 |
| 313 | 13,3 | 1503,8 | -19039 |

Ушбу константа қийматининг ҳарорат билан бундай ўзгариши, боғланиш фақат ион алмашиш ҳисобига эмас, балки кучсиз физикавий боғлар ҳисобига ҳам содир бўлган, чунки кучсиз физик боғлар ҳарорат ортиши билан бўшашади, бу эса мувозанат константаси қийматини камайтирган. Бундай боғланиш ушбу полимер реагенти ёрдамида ҳар хил метал ионларини аналитик аниқлашда қўллаш имкониятини яратган.

Юқорида кўрсатилган сорбентлар томонидан галогенларни калийли тузлари эритмаларидан қиёсий ютилиши ўрганилганда жуда қизиқ натижалар олинган. Эритувчи сифатида калийли тузлар сувли эритмаларининг ишлатилиши ушбу галогенларни молекуляр ҳолатда иони кўринишида эритиш имкониятини берган. Ўрганилган сорбентлар ичида СМА-2 сорбентининг САС бошқаларига қараганда юқорироқ бўлган учун кўпроқ ютиш қобилиятига эгалиги аниқланган.

Ушбу сорбент томонидан бир хил шароитда бром учун максимал адсорбцияси қиймати 4·10-4 моль/г (0,8мг-экв/г), йод учун 5-12 мг-экв/г эканлиги кўрсатилган. Демак, сорбент томонидан йоднинг боғланиши бромга қараганда кучлироқ борган. Кузатилган бундай фарқнинг сабаби  анионининг  анионига қараганда беқарор эканлигидир. Молекуляр хлор бундай анион ҳосил қила олмаганлиги боис ушбу сорбентлар томонидан ютилмаган. Ҳарорат ортиши билан бром ва йод молекулаларининг ютилиши ортган, бу эса ўрганилаётган галогенларнинг ютилиши кимёвий сорбция орқали боришига гувоҳлик берган.

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

Олинган намуналарда йоднинг миқдори 5-20% ни ташкил қилган. Хитозан билан ишлов бериш намуналарнинг сорбцион хоссаларини сезиларли даражада оширган. Хитозан билан ишланмаган ПАН толаси учун ютиш қобилияти 0,55% бўлса, 55% ли нисбий намликда хитозан билан ишланган намуна ютиш қоблияти 1,5% ни ташкил қилган. Демак, хитозан билан ишлов берилган намуналарнинг сув ютиш қобилияти 3 марта ошган. Бу эса уларни йирингли некротик касалликларни даволашда қўллашда катта ахамиятга эга эканлигини кўрсатган.

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида галоген тутган бактерицид материаллар олиш учун лаборатория регламенти ва техник шартлари тузилган. ЎзМУ қошидаги «Полимерлар кимёси ва физикаси» илмий-тадқиқот марказида, акад. С.Ш.Рашидова раҳбарлигида, хитозан ва йод тутган комбинацион боғловчи материал учун лаборатория регламенти ва техник шартлари ишлаб чиқилган.

Олтинчи боб «Синтез қилинган сорбент ва поликомплексонларни қўллаш мумкин бўлган соҳалари»да СМА-1 ва СМА-5 сорбентларини оқава сувларни бихромат ионларидан тозаловчи сифатида тавсия этиш мақсадида технологик чиқинди сувлари ва сунъий хром эритмаларидан динамик ютилиш жараёни ўрганилган. СМА-5 сорбенти учун муҳит рН=4,5 га тенг бўлган технологик чиқинди эритмалардаги динамик алмашув сиғими (ДАС) 213мг/г ва СМА-1 сорбент учун сунъий эритмаларда 390мг/г ни ташкил этган. Тадқиқотлар СМА-1 ва СМА-5 сорбентлар ўз сорбцион қобилияти бўйича маълум бўлган ионитлардан устунлигини кўрсатган. Масалан, Amberlite IRA96 и Dowex 18 анионитлари бихромат ионлари бўйича рН=3 да ДАС 100 ва 117мг/г ни, ютиш самараси 93% ташкил этган бўлса, СМА-1 эса шу шароитда бихромат ионларини эритмалардан амалда 100% ютган. Олинган натижалар оқава сувлардан бихромат ионларини ажратиб олиш бўйича лаборатория регламенти ва технологик схемани ишлаб чиқиш имкониятини яратган.

Текширувлар рН=12 да СМА-1-МА поликомплексони [Cu(NH3)4]2+ ионлари бўйича ДАС 113мг/г ни, гидролизланган СМА-1 поликомплексони 375мг/г ни ташкил этганлигини кўрсатган. Гидролизланган СМА-1 сорбенти учун кислотали муҳитда, карбоксил гуруҳи ионланмаган ҳолатда ҳам мис ионлари ютилиши кузатилган (рН=4,2да ДАСи 53мг/г). Демак, ушбу шароитда мис ионлари ютилиши гидролизланган СМА-1 сорбенти таркибида мавжуд бўлган амино гуруҳлар билан комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига содир бўлган.

Сорбент юқори кимёвий мустахкамликка эга бўлганлиги учун уни кўп марта қўллаш мумкинлиги аниқланган.

Тўқималардаги йирингли некротик яраларни даволашда комбинацион боғловчи материалларни қўллаш мумкинлигини аниқлаш учун уларнинг бактерицид хоссалари ўрганилган. Тиббий-биологик тадқиқотлар т.ф.д., проф. О.Р.Тешаев раҳбарлигида «Қандли диабет билан мураккаблашган жарроҳлик ва йирингли жарроҳлик Республика маркази» да олиб борилган. Микробиологик тадқиқотлар учун материал сифатида, экспериментал хайвонлар ярасидан олинган йирингли суюқлик ишлатилган. Морфологик тадқиқотлар анализларини динамик ўрганиш натижасида ишлаб чиқилган комбинацион боғловчи материаллар таъсирида яралар тезроқ битиши кузатилган. Кўнгиллиларда олиб борилган тадқиқотлар натижасида ПАН асосида олинган боғловчи бактерицид материаллар яллиғланиш ва бактерияларга қарши самарали таъсир кўрсатганиши аниқланган. Улар яраланиш жараёнининг иккинчи босқичида яхши адсорбиловчи таъсир ва юмшоқ тўқималарнинг йирингли некротик яраларини даволашда ижобий натижа кўрсатган.

Еттинчи боб **«Тажриба қисми»**да қўлланилган реактивларнинг тавсифи, полимерларда кимёвий ўзгаришлар олиб бориш усуллари ва тадқиқотлар услублари келтирилган.

# **ХУЛОСАЛАР**

1. Импорталмашувчи махсулот олиш ва ишлаб чиқаришни локаллаштииш мақсадида «Навоиазот» АЖда ишлаб чиқарилаётган «нитрон» толасини азоттутган асослар билан модификациялаш қонуниятларини тадқиқ қилиш натижасида анионалмашувчи материаллар олишнинг мақбул шароитлари аниқланган. Фаолланиш энергиясининг қиймати реакциянинг нитрил ва азотли асослар бўйича тартиби гетероген шароит бўлишига қарамасдан гомоген реакцияларда кузатиладиган қонуниятларга бўйсуниши исботланган. Кузатилаётган эффект модификация қилинаётган толанинг солиштирма сирти катталиги учун полимер нитрил гуруҳларига реагентлар бориши осон кечиши билан тушунтирилган. *(Физик кимё, Юқори молекуляр бирикмалар).*
2. Полиакрилонитрил толасини диамин (гексаметилен- ва этилендиамин) лар билан таъсирланиш кинетикаси тадқиқи натижасида олинган анионитларнинг мустаҳкамлигини, кимёвий барқарорлигини ва сорбцион хоссаларини бошқариш мумкинлиги ҳамда бундай таъсирлашиш натижасида, айниқса, органик муҳитларда юқори сорбцион қобилиятга эга бўлган кучли асосли анионитлар олиш мумкинлиги аниқланган. Пайванд қилинган полиэтиленполиамин занжиридан иборат юқори сорбцион қобилиятга эга бўлган кучли асосли анионитларни «нитрон» толасини этилендиамин билан дихлорэтан иштирокида модификациялаш орқали олиш мумкинлиги кўрсатилган. *(Юқори молекуляр бирикмалар, физик кимё).*
3. ИҚ- спектроскопик ва аналитик усуллар орқали азотли асослар билан полиакрилонирил толасини кимёвий модификациялаш жараёнига гидроксиламиннинг каталитик таъсир этишининг таклиф қилинган механизми исботланган ва механизм полиакрилонитрил нитрил гуруҳларини гидроксиламинланиши орқали фаолланиши хисобига бориши билан тушунтирилган. *(Физик кимё).*
4. Поликомплексонлар олишнинг мақбул шароитлари гексаметилендиамин билан модификацияланган полиакрилонитрил толасини малеин ангидриди билан таъсирланиши ҳамда гексаметилен- ва этилендиамин билан модификацияланган «нитрон» толасини қолдиқ нитрил гуруҳлари гидролизи қонуниятларини тадқиқ қилиш орқали эришилган. *(Юқори молекуляр бирикмалар, Физик кимё).*
5. Маълум бўлган донадор ионитларга қараганда олинган толасимон сорбентларнинг солиштирма сирти икки даража юқорилиги ва улардаги битта макромолекула таркибидаги тўрларда 100 та тугун чокланиши борлиги аниқланган. *(Физик кимё).*
6. Синтез қилинган анионит ва поликомплексонларга турли хил органик ва ноорганик ионлар ютилиш жараёнининг кинетикаси ва термодинамикасини тадқиқ қилиш орқали хром (VI), арсеназо (III) ионлари фақат кучли асосли анионитларга ютилиши, мис (II) ионларининг поликомплексонларга ютилиши эса нафақат ионалмашиш, балки хелатланиш ҳисобига ҳам бориши кўрсатилган. *(Физик кимё).*
7. Полимерларнинг галогенлар билан комплексларини олишнинг кинетикаси ва термодинамикаси тадқиқ қилинган. Молекуляр бром молекуляр йодга нисбатан камроқ ютилиши аниқланган. Хитозан ва йод тутган анионалмашувчи полиакрилонитрил толаси асосида комбинирланган материаллар ишлаб чиқилган. Олинган комбинирланган боғловчи материаллар яллиғланишга ва бактерияларга қарши таъсирга эга бўлиб, юмшоқ тўқималар йирингли-некротик касалликларини даволашда самара бериши кўрсатилган. *(Юқори молекуляр бирикмалар, Физик кимё).*
8. Синтез қилинган сорбентлар асосида яратилган металл ионларини аниқлаш усули реал объектларда синаб кўрилган ва «Навоиазот», «Электрокимёзавод» АЖ лабораторияларининг амалиётига жорий этилган. *(Юқори молекуляр бирикмалар, Физик кимё).*

РАЗОВЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК НА ОСНОВЕ УЧЕНОГО

СОВЕТА 16.07.2013.К.01.02 ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА

**Национальный университет Узбекистана**

**Гафурова Дилфуза Анваровна**

**Физико-химические особенности образования и свойств анионитов, поликомплексонов на основе полиакрилонитрильного волокна**

**02.00.04 - Физическая химия**

**02.00.06 - Высокомолекулярные соединения**

**(химические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

**Ташкент - 2015 год**

**Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером 30.09.2014/В2014.5.К65**

Докторская диссертация выполнена в Национального университета Узбекистана.

Полный текст докторской диссертации размещен на веб-странице Ученого совета по присуждению учёной степени доктора наук 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана по адресу: www. ik-kimyo.nuuz.uz.

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

|  |  |
| --- | --- |
| **Научный**  **консультант**: | **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**  доктор химических наук, профессор |
|  |  |
| **Официальные**  **оппоненты:** | **Сидиков Абдужалил Сидикович**  доктор химических наук, профессор |
|  |  |
|  | **Рафиков Адхам Салимович**  доктор химических наук, профессор |
|  |  |
|  | **Агзамходжаев Анварходжа Атаходжаевич**  доктор химических наук, профессор |
|  |  |
| **Ведущая**  **организация:** | ГУП «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском Государственном университете |

Защита диссертации состоится «\_\_\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2015 г. в \_\_\_\_\_\_часов на заседании разового Ученого совета на основе Ученого совета 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека.

(Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24; факс: (99824) 246-53-21, 246-02-24; e-mail: nauka@nuu.uz)

Докторская диссертация зарегистрирована Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №02, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, г. Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-67-71)

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2015 года.

(протокол рассылки №\_\_\_\_\_\_\_\_от \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2015 г.).

**Х.И.Акбаров**

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

**Б.А.Мухамедгалиев**

Ученый секретарь разового Учёного совета по присуждению учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

**Х.Т.Шарипов**

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

**ВВЕДЕНИЕ (Аннотация докторской диссертации)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** Ускоряющееся развитие мирового научно - технического прогресса, отраслей экономики, особенно промышленного производства, решение экологических проблем, производство конкурентоспособной и экологически - чистой продукции всё больше превращает использование современных технологий в актуальную задачу. Это особенно наглядно проявляется при использовании современных, в частности ионообменных технологий в водоподготовке в промышленности, извлечении драгоценных и цветных металлов из сбросных вод и технологических растворов, очистке сточных вод. За последние десять лет потребность в ионообменных технологиях возрасла в 2 раза, при очистке воды с помощью этих технологий иониты составляют 30% от всех используемых реагентов.

В Узбекистане за годы независимости использование современных технологий в различных отраслях производства осуществляется с помощью различных широко охватывающих программных мероприятий. С этой целью в нашей стране проводятся многочисленные научные исследования по созданию новых видов ионитов. В частности, на предприятиях АО «Узкимёсаноат» предпринимаются меры по промышленному производству ионитов.

Исследование процесса синтеза ионообменных и комплексообразующих функциональных полимеров является одной из актуальных проблем физической химии и химии высокомолекулярных соединений. Основным подходом к решению данной проблемы является исследование физико-химических особенностей свойств ионитов и поликомплексонов, а также процессов их получения. Проведение этих исследований обусловлено тем, что их результаты позволяют регулировать процессы синтеза, следовательно, получать полимеры с необходимым составом и комплексом заданных свойств. Для комплексообразующих полимеров большое значение имеет их селективность по отношению к сорбируемым ионам. Основным способом увеличения селективности ионообменных материалов является введение в их состав функциональных групп и расположение их в макромолекуле в необходимой последовательности. Получение селективных сорбентов на основе волокнистых материалов создает определенные преимущества; в частности, из-за большой удельной поверхности этих сорбентов процессы сорбции и десорбции протекают с большой скоростью, что обеспечивает высокую эффективность при удалении токсичных веществ, в т.ч. при очень низких их концентрациях из воздушной и водной сред.

С использованием технологий, применяющих ионообменные материалы из морских водорослей, из природных рассолов месторождений нефти и газа извлекают до 90% йода и брома. Их можно использовать при концентрировании биологически активных веществ, получении каталитических систем с наночастицами металлов. При получении таких ионообменных волокнистых материалов широко используется полиакрилонитрильное волокно «нитрон», производимое в нашей республике на АО «Навоиазот». Полиакрилонитрильное волокно имеет в своём составе реакционноспособные нитрильные группы, которые можно легко модифицировать и получать различные ионообменные и комплексообразующие материалы. До настоящего времени исследования по получению волокнистых сорбентов имели в основном прикладной характер, фундаментальной стороне решения этой проблемы не уделялось большого внимания. В связи с этим, развитие исследований по изучению физико-химических особенностей образования, свойств анионитов и поликомплексонов на основе волокна «нитрон» является актуальным как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Учитывая высокую потребность в таких сорбентах в нашей стране, внедрение производства волокнистых сорбентов на основе местного сырья позволит решить задачи, поставленные правительством Республики по ускорению освоения производства новых видов продукции, и тем самым обеспечить стабильное развитие химических предприятий. Решение проблемы по созданию отечественных волокнистых сорбентов позволит также сделать ещё один шаг в выполнении задач, выдвинутых правительством по локализации производства и налаживанию выпуска импортозаменяющей продукции.

Данное диссертационное исследование выполнено во исполнение постановлений Президента Республики Узбекистан ПП - 916 от 15 июля 2008 года «О дополнительных мерах по стимулированию внедрения инновационных проектов и технологий в производство» и ПП - 1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции».

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

**Обзор международных научных исследований по теме диссертации.**

В ряде мировых научных центров и образовательных учреждений в частности, Federal University of Sao, Carlos-UFSCar (Бразилия), University of Wisconsin-Green Bay, Madison (США), Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut (Германия), University Ca’Foscari of Venice (Италия), Sant Longowal Institute of Engineering and Technology (Индия), Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Белоруссия), Lublin University of Technology (Польша), Московский химико-технологический университет (Россия) проводятся научно-прикладные исследования кинетики, механизма образования и физико-химических свойств гранулированных ионообменных сорбентов, мембран и поликомплексонов.

В результате научных исследований по синтезу ионообменных и комплексообразующих материалов, увеличению их селективности получены научно-практические результаты, в частности, по оценке степени селективности ионообменных сорбентов путем определения констант ионного равновесия (Federal University of Sao, Carlos-UFSCar; Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut); по применению волокнистых и гранулированных сорбентов в экологии, гидрометаллургии и других областях, извлечении драгоценных металлов из рафинированных растворов, тяжелых металлов из сточных вод (Московский химико-технологический университет, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Lublin University of Technology); выявлены селективные свойства используемых анионитов и поликомплексонов по отношению к сорбируемым ионам (University of Wisconsin - Green Bay, Madison; Saint-Longowal Institute of Engineering and Technology); созданы программные продукты путем компьютерного моделирования процесса получения и физико-химических свойств катионитов с сильнокислотными группами на основе сополимера стирола и дивинилбензола в (Lublin University of Technology).

В настоящее время приоритеными направлениями во всем мире являются научные исследования по кинетике и механизму образования ионообменых волокнистых сорбентов, изучению их физико-химических свойств, приимущества волокнистых сорбентов при решении технологических проблем в гидрометаллургии, медицине, экологии, а так же в анализе ионов металлов.

**Степень изученности проблемы.** Результаты анализа литературных данных показывают, что модификации полиакрилонитрила давно уделялось большое внимание. В частности, зарубежные ученые Зильберман Е.Н., Зверев М.П., Вольф Л.А., Солдатов В.С., Косандрович Е.Г., Wang L.S., Carraher C.E., Геллер Б.Э., Inamuddin Mohammad Luqman занимались синтезом и изучением физико-химических свойств различных анионо- и катионообменных материалов на основе полиакрилонитрила. Узбекские ученые Ахмедов К.С., Ризаев Н.У., Аскаров М.А., Жалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М. и другие своими научными исследованиями внесли большой вклад в решение проблем синтеза ионообменных полимеров методами полимераналогичных превращений с модификацией нитрильных групп полиакрилонитрила. Основные акценты при этом - гидролиз полиакрилонитрила, получение водорастворимых полимеров, используемых, в основном, в нефтехимической промышленности.

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

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Данная диссертация является частью научно- исследовательских работ, выполнен­ных в Национальном университете Узбекистана по НТП-9.14 «Разработка новых волокнистых ионообменных полимеров с использованием местного сырья» (2006-2008 гг.); А-10.031 «Разработка комбинированных бактерицидных перевязочных материалов для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей» (2009-2011 гг.); НТП 12-61 «Разработка технологии извлечения галогенов из попутных вод нефтегазовых скважин ионообменными сорбентами на основе местного сырья» (2012-2014 гг.); А-7-23 «Технология выделения ионов меди из сточных вод с помощью местных сорбентов» (2015-2017 гг.); А-12-53 «Разработка фотометрических и сорбционно-фотометрических методов определения экотоксикантов в объектах окружающей среды иммобилизованными на полимерных носителях реагентами» (2015-2017 гг.).

**Целью исследования** являетсявыявлениефизико-химических особенностей образования и свойств анионитов, поликомплексонов на основе полиакрилонитрильного волокна.

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

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

исследование кинетических закономерностей взаимодействия полиакрилонитрильного волокна с органическими диаминами (гексаметилендиамин, этилендиамин);

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

выявление оптимальных условий получения новых поликомплексонов амфолитного характера, исследованием кинетики получения этих поликомплексонов взаимодействием малеинового ангидрида с аминогруппами или гидролизом остаточных нитрильных групп модифицированного диаминами полиакрилонитрильного волокна «нитрон»;

исследование кинетики и термодинамики процесса сорбции ионов , арсеназо (III) волокнистыми сорбентами и Cu(II) поликомплексонами, полученными модификацией волокна «нитрон» гексаметилендиамином, этилендиамином;

выявление особенностей процесса получения галогенсодержащих анионитов и бактерицидных материалов на их основе и получение йод- и хитозансодержащих комбинированных бактерицидных материалов, используемых в качестве перевязочных средств для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей;

испытание на реальных объектах и внедрение в практику синтезированных сорбентов.

**Объектами исследования** являютсяполиакрилонитрильное волокно, анионообменные и комплексообразующие материалы, азотсодержащие основания, диамины, соли цветных металлов, органические реагенты, галогены.

**Предмет исследований -** химические превращения, сорбция, десорбция, регенерация, кинетика и термодинамика процессов.

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

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые выявлены кинетические закономерности взаимодействия полиакрилонитрильного волокна «нитрон» с азотсодержащими основаниями в водной и органической средах и, показано, что из-за высокой удельной поверхности модифицируемого волокна скорость реакции модификации зависит от концентрации нитрильных групп полимера, находящихся на твёрдой поверхности;

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

установлено образование ионообменного волокнистого материала, содержащего в своем составе слабо- и сильноосновные группы взаимодействием гексаметилендиамина с полиакрилонитрильным волокном; разработан метод получения сильноосновных анионитов разветвленной структуры путём последовательной обработки полиакрилонитрильного волокна этилендиамином и дихлорэтаном, показана их высокая сорбционная способность по отношению к ионам , галогенов, арсеназо (III);

найдены оптимальные условия получения поликомплексонов амфолитного характера взаимодействием малеинового ангидрида с аминогруппами или гидролизом остаточных нитрильных групп модифицированного диаминами полиакрилонитрильного волокна «нитрон»; показано, что они проявляют селективность по отношению к ионам Сu(II).

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

полученные анионообменные материалы сорбируют ионы  и по своим сорбционным свойствам превосходят зарубежные аналоги;

иммобилизованные на ионитах арсеназо (III) и другие аналитические реагенты обеспечивают экспресс-анализ ионов различных металлов;

разработаны комбинированные бактерицидные материалы на основе галогенсодержащих полимеров и хитозана.

**Достоверность полученных результатов** обосновывается тем, чтоэкспериментальные результаты получены с применением современных методов исследования, таких как ИК-, УФ-спектроскопия, рентгенография, дифференциальный термический анализ, потенциометрия и т.д. Выводы в работе сделаны на основе результатов, обработанных с использованием уравнений, используемых в современных теориях кинетики и термодинамики процессов, молекулярной адсорбции и ионного равновесия.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость полученных результатов исследования заключается в нахождении оптимальных условий создания анионообменных волокнистых и комплексообразующих материалов сильно- и слабоосновного характера на основе полиакрилонитрильного волокна.

Практическая значимость работы заключается в получении эффективных результатов при извлечении ионов бихромата и меди (II) из сточных вод анионообменными материалами и поликомплексонами; при анализе ионов тяжелых металлов полимерными реагентами, содержащими в своем составе арсеназо (III); при лечении гнойно-некротических заболеваний мягких тканей осложненных сахарным диабетом полученными новыми комбинированными бактерицидными материалами на основе йодсодержащих анионитов.

**Внедрение результатов исследования.** На основе результатов исследования получен патент «Способ получения волокнистого анионита» (№ IAP 02518. Опубл. 21.10.2004 г.) Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан, посвященный синтезу селективных волокнистых сорбентов по отношению к ионам хрома.

получен патент «Способ получения йодсодержащего волокнистого материала» (№ IAP 03130. Опубл. 07.07.2006г.) Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан, посвященный антибактериальным йодсодержащим полимерным материалам на основе волокнистых сорбентов;

сорбционно-спектроскопические методы с использованием волокнистых сорбентов, внедрены в практику АО «Навоиазот» и АО «Электрокимё завод» (Справка АО «Узкимёсаноат» № 01/3-2246/И от 10.06.2015г.) и используются в анализе при извлечении и очистке сточных вод от тяжелых токсичных металлов. При этом эффективность определения повышается на ~10-20 %.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты по материалам диссертации представлялись на международных конференциях: «Under the sponsorship of IUPAC 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 2008); 4-тая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008); «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья» (Ташкент, 2011); IV Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции (ISSE-2011) (Владивосток, Россия 2011); XIV конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014)» и 3 Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (Воронеж, 2014); Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015); «Actual problems of polymer chemistry and physics» (Tashkent, 2006); IV Международная научная конференция «Мониторинг распространения и предотвращения особо опасных болезней животных и птиц» (Самарканд, 2011); международная конференция «Наука о полимерах: Вклад в инновационное развитие экономики».(Ташкент, 2011).

**Опубликованность результатов исследования.** По материалам диссертационной работы опубликовано 40 научных работ, в том числе 10 статей в республиканских и 5 статей в международных журналах, интеллектуальный приоритет исследований защищен 2 патентами Республики Узбекистан.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 200 страницах, содержит 136 рисунков, 33 таблицы и состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и 12 приложений.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объект и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава **«Физико-химические особенности получения анионитов и поликомплексонов химическим превращением полиакрилонитрила и его сополимеров»** посвящена критическому анализу литературных данных по исследованию физико-химических особенностей получения анионитов и поликомплексонов химическим превращением полиакрилонитрила и его сополимеров.

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

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

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

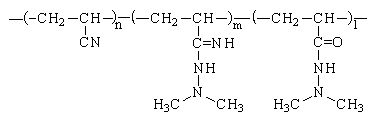
Во второй главе **«Физико-химические особенности химического превращения полиакрилонитрильного волокна нитрон под воздействием азотсодержащих оснований»** приведены результаты исследований по физико-химическим особенностям химической модификации полиакрилонитрильного волокна «нитрон» (ПАН) азотсодержащими основаниями.

Приведена кинетика химической модификации ПАН 1,1-диметилгидразином (1,1-ДМГ), широко используемым в качестве компонента ракетного топлива, утилизация которого в последнее время является большой проблемой.

При взаимодействие волокна «нитрон» с 1,1-ДМГ в интервале температур 333-393К заметных изменений в свойствах волокна «нитрон» не наблюдалось, очевидно, в этих условиях не происходила реакция между -CN группами волокна «нитрон» и 1,1-ДМГ.

В дальнейшем для реакции модификации использовали активированный «нитрон», который получали частичной обработкой гидроксиламином (ГА). При этом волокно, модифицированное ГА, имело ионообменную емкость до 1,0 мг-экв/г по НСI. Его взаимодействие с 1,1- диметилгидразином проводилась в течение 5 часов при температуре 373К. Модифицированный полимер при этих условиях имел СОЕ по HСI 3,2 мг-экв/г и это значение СОЕ соответствует примерно 36%-ному превращению СN-групп в амидиновые.

На кривых потенциометрического титрования продуктов диметилгидразидирования наблюдаются два скачка с рКα кислотности 5,3 и 3,3. В ИК-спектрах модифицированных с 1,1-ДМГ образцов наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2240см-1, соответствующей валентным колебаниям нитрильной группы, появленые новых полос поглощения в области 3200-3500см-1 и 1580см-1, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям >NH групп, наблюдается полоса поглощения с частотой 1640см-1, принадлежащая валентным колебаниям групп >С=N-. Строение полученного полимера можно представить следующей схемой:



В работах Л.А.Вольфа, М. П.Зверева, C. E.Carraher, L.S.Wang, Д.А. Кулинского и др. показано, что при модификации ПАН-волокон ГА получены анионообменные материалы с высокой статической обменной емкостью. При большом объеме исследований по модификации ПАН-волокон ГА физико-химические аспекты процесса модификации изучены недостаточно. В работах вышеуказанных авторов показано, что в процессе модификации ГА может происходить разрушение структуры волокон и растворение полимера. Поэтому процесс модификации проводили в присутствии сшивающего агента - гидразина. При этом в структуре полимера образовывалась трёхмерная сетка и возрастала его хемостойкость.

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

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

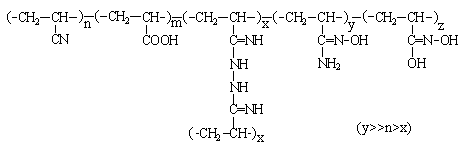
|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 1. Зависимость степени превращения нитрильных групп ПАН-волокон при их взаимодействии с ГА от продолжительности реакции.**  *1, 2, 3, 4- температуры реакции 338, 348, 363, 373К соответственно (модуль ванны 1:50; [ГА]=5%, [ГД]=0,7%)*. |

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



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

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



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

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

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

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

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

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 2. Зависимость степени превращения нитрильных групп ПАН-волокна при их взаимодействии с ГМД от продолжительности реакции.**  *1, 2, 3- температуры реакции 353, 363, 373К, соответственно. СГМДА=50%, модуль ванны 50.* |

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

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



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

Таблица 1

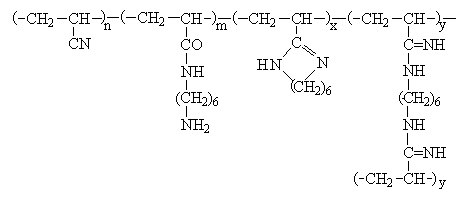
Результаты определения функционального состава

модифицированных ГМД ПАН-волокон в водном растворе

*[ГМД]=50%, [ГА]=3%, Т=373К*

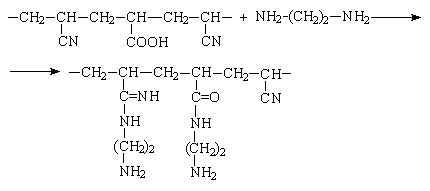
|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| СОЕ, мг-экв/г | | | | | | |
| по 0,1н НСI | по 0,1н NaCI | по 10% NaCI | первичных аминогрупп | вторичных аминогрупп | третичных аминогрупп | по 0,1н НСIO4 |
| 3,7 | 1,6 | 1,6 | 0,4 | 1,6 | 3,4 | 5,4 |
| 3,9 | 1,8 | 1,8 | 0,5 | 1,5 | 3,9 | 5,9 |
| 4,4 | 2,0 | 1,9 | 0,5 | 1,7 | 4,6 | 6,8 |

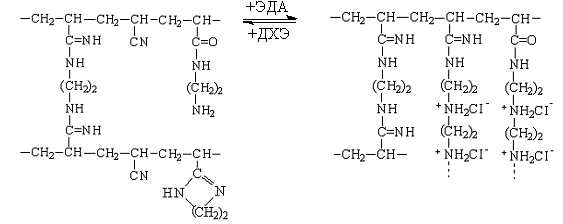
Исходя из данных ИК- спектроскопии и потенциометрического титрования и анализа содержания функциональных групп, химическое строение продукта можно представить следующей формулой:



Аналогичные результаты были получены при химической модификации ПАН-волокон гексаметилендиамином в среде бутанола. Наличие СОЕ по NaCl указывает на то, что при модификации ПАН волокна «нитрон» ГМД образуются аниониты (СМА-1) не только со слабо-, но и с сильноосновными группами. При проведении модификации волокна «нитрон» в органической среде сильноосновных групп образуется больше, чем при синтезе в водных растворах.

При модификации ПАН-волокна «нитрон» этилендиамином (ЭДА) СОЕ волокна не превышает 1,6 мг-экв/г. Известно, что СОЕ сорбентов зависит от количества функциональных групп, придающих им ионообменные свойства. Увеличение числа функциональных групп возможно за счет удлинения боковых цепей модифицированного полимера. Такого удлинения удалось достичь модификацией волокна «нитрон» ЭДА в присутствии дихлорэтана (ДХЭ), которая привела к возрастанию СОЕ сорбента (СМА-5) до 6 мг-экв/г. Ход реакции можно проиллюстрировать следующей схемой:





Видно, что добавление ДХЭ в ходе модифицирования волокна «нитрон» ЭДА приводит к наращиванию олигомерных цепочек за счет реакции поликонденсации между этими компонентами. Полученные результаты открывают возможность получения ионообменных сорбентов с высокой обменной емкостью путем поликонденсационного удлинения боковых цепей полимера.

Как уже было отмечено выше, реакционная способность нитрильных групп при взаимодействии с некоторыми азотсодержащими основаниями в обычных условиях очень мала. Поэтому при модификации нитрильных групп полимеров аминами их активируют обработкой водным раствором гидроксиламина. Ранее был предложен механизм наблюдаемого эффекта, заключающийся в том, что ГА, взаимодействуя с нитрильными группами волокна, образует амидоксимы, которые легко замещаются на аминосодержащие группы с дальнейшим возвращением ГА в реакционный раствор. Однако, в литературе отсутствуют доказательства данного механизма. О каталитическом влиянии ГА можно судить по данным, приведенным в таблице 2.

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

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

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

Таблица 2

**Зависимость степени превращения модифицированного в различных условиях полиакрилонитрила от концентрации азотсодержащих**

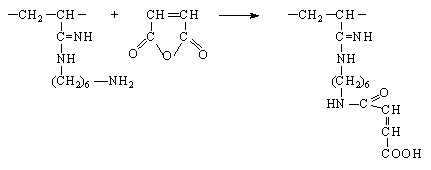
**оснований в растворе**

*τ=2 часа (с ГГ), τ=6 часа (с ГМД) Т=373К*

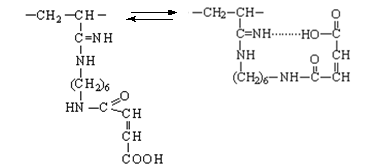
|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Азотсодерж.  основания, % | Гексаметилендиамин | | | | Гидразин | |
| раствор с га | | раствор без га | | раствор с га | раствор без га |
| вода | бутанол | вода | бутанол |
| Степень превращения, % | | | | | |
| 15 | - | - | 20 | - | - | - |
| 20 | - | - | - | - | - | - |
| 25 | - | 17 | - | - | 10 | - |
| 30 | - | - | 33 | - | 17 | 6 |
| 40 | - | - | - | - | 22 | 14 |
| 50 | 70 | 60 | 40 | 10 | 26 | 17 |
| 70 | - | 62 | 45 | - | - | - |

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

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



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



Как видно из рис. 3 с возрастанием продолжительности реакции СОЕ поликомплексона по NaOH увеличивается, а СОЕ волокна по НСI уменьшается. Это подтверждает предложенную схему и свидетельствует о том, что при взаимодействии волокна СМА-1 с МА реакция протекает с превращением аминогрупп в амидные, а в структуре полимера появляются карбоксильные группы.

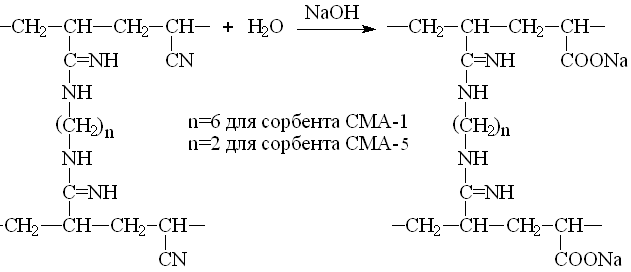
|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 3. Кинетика взаимодействия сорбента СМА-1 с МА.**  *1 - СОЕ по НСI;*  *2- СОЕ по NaOH (2). Т= 353К.* |

При сравнении ИК-спектров СМА-1 и полученного поликомплексона видно, что в ИК-спектрах продукта появляется новая полоса поглощения при 1711см-1, соответствующая валентным колебаниям >С=О карбоксильных групп. При этом интенсивность полос, соответствующих аминогруппам уменьшается, она уширяется за счет образования внутримолекулярных водородных связей.

Полиамфолитные свойства поликомплексона СМА-1-МА были доказаны изучением динамической сорбции (ДОЕ) ионов Сu(II) и  из растворов. При этом ДОЕ сорбента по ионам меди достигало 120 мг/г, а по ионам  - 80 мг/г. Высокая сорбционная способность по ионам меди (II) свидетельствует о сильной хелатообразующей способности полимера, а наличие сорбционной способности по бихромат-ионам свидетельствует о сохранении сильноосновных групп в полимере.

Таким образом, модификацией анионита СМА-1 малеиновым ангидридом впервые получены новые полимерные комплексоны, обладающие высокой сорбционной способностью по катионам и анионам.

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



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

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис.4. Зависимость СОЕ по NaOH полимерных комплексонов полученных гидролизом СМА-1 (1) и СМА-5 (2) от температуры реакции.** *Продолжительность реакции 30 мин, СNaOH=0,2н. Модуль ванны 30.* |

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

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

В четвертой главе «Физико-химические характеристики полученных волокнистых сорбентов» исследованы физико-химические свойства полученных волокнистых сорбентов.

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

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

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

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

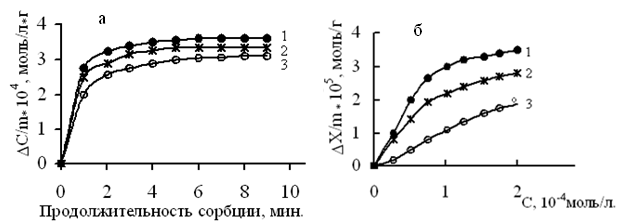
Значения удельной поверхности и размеров пор ионообменных материалов определяли на основании изотерм сорбции паров ацетонитрила и бензола. Значения удельной поверхности исходного полиакрилонитрильного волокна составляет 2800-3250 м2/г. После химической модификации исследуемыми аминами удельная поверхность уменьшается в 2-3 раза. Радиус пор исходных и модифицированных волокон ненамного отличается, однако объем пор волокон в ходе модификации уменьшается на порядок. Хотя в процессе получения сорбционные параметры исходных волокон уменьшаются, их значения остаются довольно высокими по сравнению с гранулированными сорбентами.

Характеристика сетчатой структуры модифицированных волокон проводилась на основании изучения кинетики набухания их в ДМФ. Расчеты проводились с использованием уравнения Ренея.

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

В пятой главе под названием «Сорбционные свойства синтезированных сорбентов и поликомплексонов» приведены сорбционные свойства анионообменных волокон и поликомплексонов полученных на основе полиакрилонитрильного волокон «нитрон».

Сорбцию ионов Cr2O72 из водных растворов сорбентом СМА-1 и СМА-5 изучали в статических условиях. С повышением температуры процесса наблюдается небольшое уменьшение удельной сорбции (рис.5).



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

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

На основании данных изучения процесса сорбции бихромат-ионов сорбентами СМА-1 и СМА-5 были рассчитаны термодинамические параметры процесса, значения которых приведены в табл. 3.

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

**Таблица 3**

**Изменение термодинамических функций при сорбции ионов** **сильноосновными сорбентами СМА-1 и СМА-5**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | Г∞, моль/г | К | ΔG, Дж/моль | ΔH, Дж/моль | ΔS,  Дж/моль•К |
| *Сорбент СМА-1 (искусственный раствор)* | | | | | |
| 293 | 0,04 | 509,7 | -15517 |  | -158,54 |
| 303 | 0,03 | 250,0 | -13908 | -55000 | -158,52 |
| 313 | 0,02 | 97,7 | -11925 |  | -159,57 |
| *Сорбент СМА-5 (технологический раствор)* | | | | | |
| 313 | 0,04 | 33457 | -25998 |  | 17 |
| 323 | 0,03 | 29577 | -27158 | -21557 | 17 |
| 33 | 0,02 | 20578 | -273285 |  | 17 |

Установлено, что сорбционная емкость сорбента СМА-5 в технологических растворах, где присутствуют ионы , практически одинакова с извлекающей способностью сорбента СМА-1 из искусственных растворов, где отсутствуют вышеуказанные сопутствующие ионы.

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

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

**Таблица 4.**

**Значения константы равновесия (К) и изменения термодинамических функций при сорбции арсеназо(III) сорбентом СМА-1**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | Г∞\*10-4  моль/г | К,  л/моль | ΔG,  Дж/моль | ΔH,  Дж/моль | ΔS,  Дж/моль\*К |
| 293 | 5,3 | 3558,7 | -19955 | -37500 | -59,0 |
| 303 | 8,3 | 2573,8 | -19892 |
| 313 | 13,3 | 1503,8 | -19039 |

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

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

Показано, что максимальное значение адсорбции молекулярного брома этим сорбентом достигает 4\*10-4 моль/г (0,8 мг-экв/г), в то время как в аналогичных условиях для молекулярного йода достигает 5-12 мг-экв/г. Следовательно, связывание йода сорбентами происходит намного сильнее, чем молекулярного брома. Причиной наблюдаемого различия является меньшая стабильность иона , чем иона . Так как, молекулярный хлор не образует подобный ион, сорбция его этими сорбентами не наблюдается. При увеличении температуры сорбция брома, как и йода сорбентами повышается, что свидетельствует о поглощении изучаемых галогенов сорбентом за счёт хемосорбции.

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

На основе этих исследований составлен лабораторный регламент и техническое условия на получение бактерицидных галогенсодержащих материалов, а в ИХФП АН РУз под руководством акад. С.Ш.Рашидовой составлен лабораторный регламент на комбинированный йодсодержащий перевязочный материал, содержащий хитозан.

В шестой главе под названием «Возможные области применения синтезированных сорбентов и поликомплексонов» приведены возможные области применения полученных анионообменных и комплексообразующих материалов.

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

Эти результаты позволили разработать лабораторный регламент и технологическую схему очистки сточных вод от бихромат-ионов.

Исследования показали, что ДОЕ сорбентов по ионам [Cu(NH3)4]2+ при рН=12 достигает 375 мг/г (гидролизованный СМА-1) и 113 мг/г (СМА-1+МА). Для гидролизованного СМА-1 сорбента сорбция меди наблюдается даже в кислых средах (при рН раствора 4,2 ДОЕ равно 53 мг/г), где отсутствует ионизация карбоксильных групп. Следовательно, в данных условиях сорбция меди происходит в основном за счет комплексообразования с аминогруппами сорбента СМА-1. Установлено, что сорбент проявляет высокую химическую стойкость и его можно использовать многократно.

Для выявления возможности создания перевязочных материалов для эпителизации раны были испытаны бактерицидные свойства комбинированных перевязочных материалов. Медико-биологические исследования были проведены в Узбекском Республиканском центре гнойной хирургии и хирургических осложнений сахарного диабета под руководством д.м.н. проф. Тешаева О.Р.

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

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

# **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. В целях локализации производства и получения импортозамещающей продукции исследованием закономерностей модификации волокна «нитрон», производимого на АО «Навоиазот», азотсодержащими основаниями найдены оптимальные условия получения анионообменных материалов. Значения порядков реакции по нитрильной группе и азотсодержащему основанию, энергии активации показывают, что они, несмотря на гетерогенный характер процесса, подчиняются обычным закономерностям, наблюдаемым при гомогенных реакциях. Наблюдаемый эффект обусловлен высокой удельной поверхностью модифицируемого волокна, что облегчает доступ реагентов к нитрильным группам полимера. *(Физическая химия, высокомолекулярные соединения).*
2. Кинетические исследования реакции взаимодействия полиакрилонитрильного волокна «нитрон» диаминами (гексаметилен- и этилендиамин) показали, что изменяя физико-химические параметры процесса модификации, можно регулировать сорбционные свойства полимеров, хемостойкость и прочность полученных анионитов, обусловленную сетчатой структурой полимера. При этом установлено, что такая модификация волокна «нитрон» позволяет получать аниониты сильноосновного характера, особенно, в органических средах. Возможность получения сильноосновных анионитов с высокой сорбционной способностью, имеющих привитые полиэтиленполиамминные цепи, показана в реакциях модификации волокна «нитрон» этилендиамином в присутствии дихлорэтана. *(Высокомолекулярные соединения, физическая химия).*
3. ИК-спектроскопическим и аналитическим определением образования промежуточных амидоксимных групп в цепях полимера и свободного гидроксиламина после реакции замещения доказан ранее предложенный механизм каталитического действия гидроксиламина на процесс химической модификации полиакрилонитрильного волокна «нитрон» азотсодержащими основаниями. *(Физическая химия).*
4. Разработаны условия получения поликомплексонов взаимодействием модифицированных гексаметилен- и этилендиаминами полиакрилонитриль­ных волокон с малеиновым ангидридом, а также гидролизом остаточных нитрильных групп,. *(Высокомолекулярные соединение, Физическая химия).*
5. Установлено, что удельная поверхность полученных волокнистых сорбентов превышает на два порядка удельную поверхность известных зернистых ионитов, а частота их сетчатой структуры достигает 100 узлов на одну макромолекулу полимера. *(Физическая химия).*
6. Кинетика и термодинамика процесса сорбции различных неорганических и органических ионов полученными сорбентами и поликомплексонами показала, что ионы хрома(VI), арсеназо(III) могут сорбироваться только сильноосновными анионитами, а процесс сорбции ионов меди(II) поликомплексонами протекает не только за счет ионного обмена, но и за счет хелатообразования. *(Физическая химия).*
7. Исследована кинетика и термодинамика процесса сорбции галогенов синтезированными анионообменными материалами, разработаны условия получения галогенсодержащих комплексов полимеров. Показано, что молекулярный бром сорбируется в меньшей степени, чем молекулярный йод. Разработаны комбинированные материалы на основе анионообменного полиакрилонитрильного волокна, йода и хитозана. Комбинированные перевязочные материалы обладают выраженным противовоспалительным и антибактериальным эффектом, являются эффективными для лечения гнойно-некротических заболеваний мягких тканей. *(Высокомолекулярные соединения, Физическая химия).*
8. Разработанный метод анализа ионов металлов на основе синтезированных сорбентов испытан промышленных объектах и внедрен в практику лабораторий АО «Навоиазот» и «Электрокимёзавод». *(Высокомолекулярные соединения, Физическая химия).*

ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCES ON THE BASED

OF SCIENTIFIC COUNCIL 16.07.2013.К.01.02 AT

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

GAFUROVA DILFUZA

Physico - chemical characteristic of formation, properties of anion exchangerS and polycomplexones on the basis of acrylic fiber

**02.00.04 - Physical chemistry**

**02.00.06 - High molecular compounds**

**(Chemical sciences)**

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION**

**Tashkent – 2015**

**The subject of doctoral dissertation is registered by 30.09.2014/В2014.5.К65 at the Higher Attestation Commission under Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan.**

Doctoral dissertation is carried out at National university of Uzbekistan.

The full text of the doctoral dissertation is placed on web page of Scientific Council 16.07.2013.K.01.02 at National University Uzbekistan to the address www. ik-kimyo.nuuz.uz.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English) is placed on web page www.nuuz.uz and information-educational portal “ZiyoNET” to the address www.ziyonet.uz

|  |  |
| --- | --- |
| **Scientific consultant:** | **Mukhamediev Mukhtarjan**  doctor of chemical sciences, professor |
|  |  |
| **Official opponents:** | **Sidiqov Abdujalil**  doctor of chemical sciences, professor |
|  |  |
|  | **Rafikov Adham**  doctor of chemical sciences, professor  **Agjamxodjaev Anvarxodja**  doctor of chemical Sciences, Professor |
|  |  |
| **Leading organization:** | SUE «Fan va taraqqiyot» at Tashkent State Technical University |

Defense takes place «\_\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2015 at \_\_\_\_\_ at the meeting of once-only scientific council on the based of scientific council number 16.07.2013.K.01.02.at the National University of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, 4, University str. Ph.: (99871) 227-12-24; fax: (99824) 246-53-21, 246-02-24; E-mail: nauka@nuu.uz).

The doctoral dissertation is registered in the Information-resource center at National university of Uzbekistan as № \_\_\_\_, it is possible to review it in the IRS (100174, Uzbekistan, Tashkent, University str., 4, NUUz).

Abstract of dissertation sent out on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2015 year

(Mailing report № \_\_\_\_\_\_\_on \_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2015)

**Х.Akbarov**

Chairman of once-only scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences doctor of chemical sciences, professor

**B.Muxamеdgaliev**

Scientific secretary of once-only scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences doctor of chemical sciences, professor

**Kh.Sharipov**

Chairman of scientific seminar under of once-only scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, doctor of chemical sciences, professor

**Introduction (Annotation of doctoral dissertation)**

**Topicality and demand of the subject of dissertation.** Accelerating the development of world scientific - technical progress, economic sectors, particularly industrial production, environmental issues and production of competitive and environmentally friendly products are increasingly turning to the use of modern technologies urgent task. This is particularly evident in the use of modern, particularly ion exchange water treatment technology in the industry, the recovery of precious and non-ferrous metals from waste water and technologycal solutions, wastewater treatment. Over the past ten years, the need for ion-exchange technologies risen 2 times in water purification using these technologies resins account for 30% of all the reagents used.

In Uzbekistan for years of independence the use of modern technology in various sectors of production is carried out through a variety of widely covering the program activities. In our country, there are numerous scientific studies on the creation of new types of ion exchangers, and the enterprises of JSC «Uzkimysanoat» action is being taken in their industrial production.

A study of the synthesis process of ion exchange and complexing functional polymers is one of the urgent problems of modern physical chemistry and macromolecular chemistry. In solving these problems a lot of attention paid tothe study of physical and chemical aspects of obtaining and properties of anion exchangers and polikomplexones. These studies due to the fact that they allow to regulate the processes of synthesis, thus to obtain polymers with the desired composition and complex functions. For complexing polymers great importance for their selectivity for sorbed ions. The main method of increasing the selectivity of ion exchange materials is the introduction of their constituent functional groups and their arrangement in the macromolecule in the desired sequence.

Preparation selective sorbents based fibrous materials gives them certain benefits. In particular, because of the high specific surface of these sorbents adsorption and desorption processes take place very quickly, which ensures high effectiveness in removing toxic substances, even at very low contents of their air and water. With the use of technology, the ion exchange material from algae and natural brine deposits of oil and gas recovered to 90% of iodine and bromine. They can be used in concentration of biologically active substance delivery systems with catalytic metal nanoparticles. Upon receipt of such ion-exchange fibrous materials widely used acrylic fiber «nitron» produced in our Republic in the JSC «Navoiazot». Polyacrylonitrile fiber has in its composition nitrile reactive groups, which easily can be modified to obtain different ion exchange and chelating materials. Until now, research on the production of fibrous sorbents have mostly applied character of the fundamental solution to this problem has not been given much attention. In this regard, the development of research on the physical and chemical characteristics of the formation, properties anion exchangers and polikomplexones based fiber «nitron» is relevant from both a theoretical and practical point of view.

Given the high demand for such sorbents in our country, the implementation of production of fibrous sorbents based on local raw materials will solve the tasks set by the Government of the Republic to accelerate the development of new types of products and on this basis to ensure stable development of the chemical industry. The solution to create domestic fibrous sorbents also will make one more step in the implementation of the tasks put forward by the Government of the Republic of localization of production and the establishment of issue import replacement products. The dissertation research is

This thesis researchis to perform the tasks of the President of the Republic of Uzbekistan decrees RP-916 dated July 15, 2008 «On additional measures to stimulate innovative projects and technologies in production» and the RP-1071 dated March 11, 2009 «On the program of measures to accelerate the construction and development of new types of chemical products».

**Conformity of research to priority directions of development of science and technologies of the republic.** Thesis is made in accordance with the priorities directions of development of science and technologies of the republic: STP-9 «Development of resource-saving technologies of production and use of chemical products based on local raw materials for various industries and agriculture»; STP-10 «Creating new drugs based on local natural and synthetic raw materials and the development of highly efficient technologies of production»; STP-12 «The new technology of organic, inorganic, polymer and other natural materials».

**Review of international scientific researches on the dissertation theme.** In a number of international research centers and educational institutions in particular, Federal University of Sao, Carlos - UFSCar (Brazil), University of Wisconsin - Green Bay, Madison (USA), Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut (Germany), University Ca'Foscari of Venice (Italy), Sant Longowal Institute of Engineering and Technology (India), Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Belorussia), Lublin University of Technology (Poland), Moscow University of Chemical Technology (Russia) carried out scientific - applied research on the kinetics and mechanism of the formation and the physical and chemical properties of granular ion exchange sorbents, membranes and polikomplexones.

As a result of research on the synthesis of ion-exchange and chelating polymer materials, increasing their selectivity obtained following scientific and practical results, in particular, the degree of selectivity of the ion-exchange sorbents to various compounds is characterized by determining the constants of the ion balance (Federal University of Sao, Carlos-UFSCar; Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut); selective properties used anion exchangers and chelating resin towards sorbed ions is identified (University of Wisconsin - Green Bay, Madison; Sant Longowal Institute of Engineering and Technology); by computer simulation of the process for producing polymer cation with strong-groups based on styrene and divinylbenzene, and investigation of their physical and chemical properties of software products designed to automate the processes of chemical adsorption of various cations (Lublin University of Technology); made fiber and granulated sorbents are widely used in ecology, hydrometallurgy, and other areas, in particular in the extraction of precious metals from refined solutions and heavy metals from wastewater (Moscow University of Chemical Technology, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Lublin University of Technology).

As a result of research on the synthesis of ion-exchange and chelating polymer materials, increasing their selectivity obtained following scientific and practical results, in particular, the degree of selectivity of the ion-exchange sorbents to various compounds is characterized by determining the constants of the ion balance (Federal University of Sao, Carlos-UFSCar; Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut); selective properties used anion exchangers and chelating resin towards sorbed ions is identified (University of Wisconsin - Green Bay, Madison; Sant Longowal Institute of Engineering and Technology); by computer simulation of the process for producing polymer cation with strong-groups based on styrene and divinylbenzene, and investigation of their physical and chemical properties of software products designed to automate the processes of chemical adsorption of various cations (Lublin University of Technology); made fiber and granulated sorbents are widely used in ecology, hydrometallurgy, and other areas, in particular in the extraction of precious metals from refined solutions and heavy metals from wastewater (Moscow University of Chemical Technology, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Lublin University of Technology)Research aimed at resolving technological problems hydrometallurgy, medicine, ecology, as well as analysis of metal ions, advantage coverage, the study of physical and chemical properties, investigations of the kinetics and mechanism formation of ion exchange fibrous sorbents are now the priorities at.

**Degree of study of the problem.** Results of the analysis of published data show that the modification of polyacrylonitrile has long paid great attention. In particular, foreign scientists Zilberman E.N., Zverev M.P., Wolf L.A., Soldatov V.S., Kosandrovich E.G., Wang L.S., Carraher C.E., Geller B.E. and Inamuddin Mohammad Lukman engaged the synthesis and study of physicochemical properties of various anion and cation exchange materials based on polyacrylonitrile.

Uzbek scientists Akhmedov K.S., Rizaev N.U., Askarov M.A., Jalilov A.T., Musayev U.N., Babayev T.M. and others with their research contributed greatly to the solution of the problem of synthesis of ion exchange resins chemical transformations of the nitrile groups of polyacrylonitrile. Basic investigations in this case focused hydrolyzed polyacrylonitrile, production of water soluble polymers are used, mainly in the petrochemical industry.

Physico-chemical characteristics of the modification process of the polymer, especially diamines and preparation on their basis polikomplexones practically have not been studied. The results of research to address the development of new types of fibrous anion exchangers and polikomplexones, physico-chemical characteristics of their preparation and properties, to create a material with a given set of specific properties.

**Connection of dissertational research with the plan of scientific-research works** is reflected in applied projects STP -9.14«Working out of new fibrous ion exchange polymers using local raw materials» (2006-2008); A -10.031. «Working out of combined bactericidal dressings for the treatment of necrotic soft tissue diseases» (2009-2011); STP 12-61 «Working out of technologies for the extraction of halogen free water and gas wells by ion exchange sorbents based on local raw materials» (2012-2014); A-7-23 «Technology selection of copper ions from wastewater with the help of local sorbents» (2015-2017); A-12-53 «Working out of photometric and sorption-photometric methods of determination of toxicants in the environment immobilized polymer-supported reagents» (2015-2017) performed at the National University of Uzbekistan.

**Purpose of research** is to identify the physico- chemical characteristics of the formation and properties of anion exchangers polikomplexones based on acrylic fiber «nitron».

To achieve these purposes the following **tasks** **of research** were solved:

analysis of kinetic features of the chemical modification of acrylic fiber «nitron» 1,1-dimethylhydrazine and its inorganic counterparts;

research of the kinetic features of the interaction of acrylic fiber with organic diamine (hexamethylene diamine, ethylene diamine);

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

identification of optimal conditions for obtaining new polikomplexones of ampholytic character, by investigation of the kinetics of obtaining these polikomplexones reacting maleic anhydride with amino groups or hydrolysis of residual nitrile groups diamines modified polyacrylonitrile fiber «nitron»;

research of the kinetics and thermodynamics of the sorption of ions arsenazo (III) by fibrous sorbents and Cu (II) by polikomplexones obtained by modifying the fiber «nitron» by hexamethylenediamine, ethylenediamine;

identifying features of the process of obtaining halogen containing anion exchangers and bactericidal materials based on them and obtaining chitosan and iodine containing combined bactericidal materials used as dressings for the treatment of pyo-necrotic soft tissue diseases.

test on the real objects and implementation of synthesized sorbents

**Object of research** are acrylic fiber «nitron» anion-exchange and and anion complexing materials nitrogen bases, diamines, nonferrous metal salts, organic reagents, halogens.

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

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

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

in the first time identified kinetic laws polyacrylonitrile fiber interaction «nitrone» with nitrogen-containing bases in aqueous and organic mediums, and it is shown that because of the high specific surface of the modified fiber modification reaction rate depends on the concentration of the nitrile groups of the polymer are on the solid surface;

proved previously identified mechanism of the catalytic action of small amounts of hydroxylamine in the process of modifying the fiber «nitron» nitrogen-containing bases;

revealed the formation of ion exchange fibrous material containing in its composition weakly and strongly basic groups by reacting hexamethylene diamine with acrylic fibers, developed a method of producing strong base anion exchangers of the branched structure by sequential processing of polyacrylonitrile fiber and ethylene diamine with dichloroethane, it shows their high sorption capacity with respect to the ions, halogens, arsenazo (III).

in the first time found optimal conditions for obtaining polikomplexones having ampholytic character by reacting maleic anhydride with amines or hydrolyzing residual nitrile groups diamines modified polyacrylonitrile fiber «nitrone» and shown to exhibit selectivity for ions Cu (II).

**Practical results of investigation are in followings:**

anion exchanges materials adsorb ions and their sorption properties superior to their foreign counterparts;

immobilized on ion exchangers arsenazo (III) and other analytical reagents provide rapid analysis of a variety of metal ions;

working out a combined bactericidal materials based on halogen containing polymers and chitosan.

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

**Theoretical and practical value of results of research.** The theoretical significance of the results of the research is that these investigation led to the identification of conditions for the creation of strongly and weakly basic anion exchange fibrous materials and polikomplexones based on polyacrylonitrile fiber.

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

**Realization of results of research.** Based on the results of the study it received a patent «A method of producing a fibrous anion exchanger» (№ IAP 02518. publ. 21.10.2004) Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan, devoted to the synthesis of selective fibrous sorbents with respect to ions of chromium;

received a patent «A method for producing iodine-containing fibrous material» (№ IAP 03130. publ. 07.07.2006.) Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan, devoted to antimicrobial iodine-containing polymeric materials based on fibrous sorbents;

sorption-spectroscopic methods using fibrous sorbents, put into practice the analysis of JSC «Navoiazot» and «Elektrokimyo zavod» (Information SJC «O’ZKIMYOSANOAT» number 01/3-2246/I from 10.06.2015) for the extraction of metals from wastewater and to clean them from toxic heavy metals. Thus the efficiency of detection is increased by ~ 10-20%.

**Approbation of work.** The main results on materials of the thesis presented at: International Conference «Under the sponsorship of IUPAC 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Saint-Petersburg in 2008); 4 of the St. Petersburg conference. young. «The modern problems of polymer science» (Saint - Petersburg, 2008); «New composite materials on the basis of local and recycled materials», (Tashkent, 2011); IV International Internet - Symposium on Sorption and Extraction (ISSE- 2011) (Vladivostok, Russia, 2011); XIV Conference «Physical and chemical bases of ion exchange and chromatographic processes» (Ionites-2014) and 3-Russian Symposium «The kinetics and dynamics of exchange processes» (Voronezh, 2014); Russian Conference «Theory and Practice of Chromatography» (Samara, 2015); «Actual problems of polymer chemistry and physics» (Tashkent, 2006); IV Int. scientific conference. «Monitoring the spread and prevention of especially dangerous diseases of animals and birds» (Samarkand, 2011); Intl. conf. Polymer Science: «Contribution to the innovative development of the economy» (Tashkent 2011)

**Publication of results.** According to the materials of the thesis published 40 scientific papers, including 10 articles in Republic and 5 articles published in international journals, intellectual research priority 2 patents protected the Republic of Uzbekistan.

**Structure and volume of dissertation.** Dissertation is presented on 200 pages, contains 136 figures, 33 tables and consists of an introduction, seven chapters, the main conclusions, bibliography and 12 appendices.

**MAIN CONTENTS OF DISSERTATION**

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

The first chapter of «**The physico-chemical characteristics and obtaining ion exchangers polycomplexones by a chemical transformation of polyacrylonitrile and its copolymers**» is devoted to the critical analysis of published data on the study of physical and chemical characteristics and producing anion exchangers polycomplexones by a chemical transformation of polyacrylonitrile and its copolymers.

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

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

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

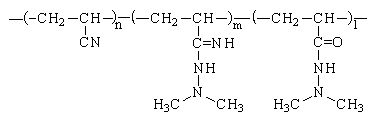
In the second chapter, entitled **«The physico-chemical characteristics of the chemical transformation of polyacrylonitrile fiber Nitron under the influence of nitrogenous bases**» the results of research on the physical and chemical characteristics of chemical modification of the acrylic fiber «Nitron» (PAN) by nitrogen-containing bases were listed.

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

Reaction fiber «nitron» with 1,1- DMH conducted at temperatures 333-393K. However, under these conditions, significant changes in the properties of the fibers «nitron» not observed, obviously, in these conditions, the reaction between the -CN groups fibers «nitron» and 1,1- DMH does not occur. Therefore, in what follows, for the modification reaction using the activated «nitron», which was prepared by partly treating hydroxylamine. In this fiber, modified HA, had ion exchange capacity up to 1,0 mg-eq/g HCI. Further reaction was carried out for 5 hours at temperature 373 K.

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

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



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

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

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

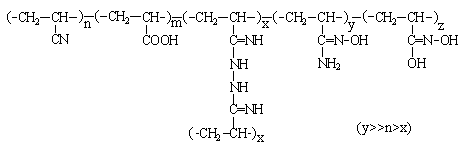
In case of conducting the reaction at a temperature higher than 363K decrease conversion. Most interesting is that the reaction products obtained within less than 30 minutes are swellable gel structure. Further heating results in the formation of solid fibers. Apparently, in the initial 30 min. formed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

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



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

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



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

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

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

In order to obtain cross linked anion exchange material modification PAN carried with hexamethylene diamine (HMD). The reaction carried out in of water and butanol that form a homogeneous solution with the diamine in any ratios and temperatures. As can be seen from fig. 2 for the duration of the reaction in aqueous solutions of up to 6 hours at a concentration of HMD 50% and temperatures up to 373K under SEC resine on value HCI not more than 2,0 mg-eq/g, and corresponds to 34 % conversion.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Fig.2. Dependence of the degree of conversion of the nitrile groups of PAN - fiber in their interaction with the HMD on the duration of the reaction.** *1, 2, 3 -, reaction temperature 353, 363, 373 K, respectively. [HMD]=50%, liquor 50.* |

Activation process of adding up to 3% HA to the reaction mixture leads to a sharp increase in the fibers obtained SEC. While SEC modified samples reaches up to 3,5 mg-eq/g.

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



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

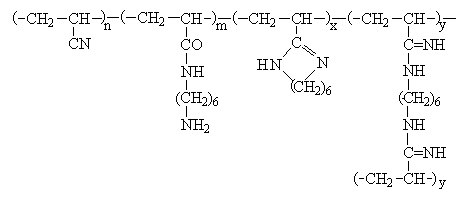
**Table 1**

**Determination results of the functional composition of modified HMD polyacrylonitrile fibers in aqueous solution**

*[HMD] = 50%, [HA] = 3%, T = 373K*

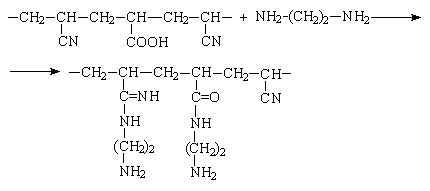
|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| SEC, mg-eq/g | | | | | | |
| for 0,1N НСI | for 0,1N NaCI | for 10% NaCI | primary amino | secondary amino | tertiary amino | for 0,1N НСIO4 |
| 3,7 | 1,6 | 1,6 | 0,4 | 1,6 | 3,4 | 5,4 |
| 3,9 | 1,8 | 1,8 | 0,5 | 1,5 | 3,9 | 5,9 |
| 4,4 | 2,0 | 1,9 | 0,5 | 1,7 | 4,6 | 6,8 |

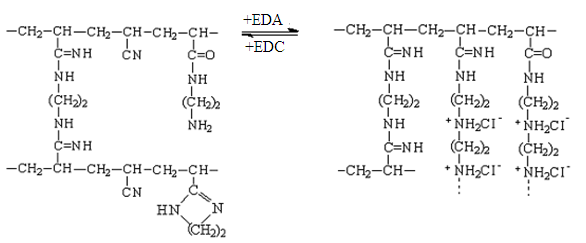
Based on data from IR - spectroscopy and potentiometric titration analysis of functional groups the chemical structure of the product can be represented as follows:



Similar results were obtained by chemical modification of the PAN-hexamethylenediamine fibers in a medium butanol. Having by SEC NaCl indicates that the modification of PAN fiber «nitron» HMD formed anion (SMA-1) not only weak but also strongly basic groups. When carry out fiber modification «nitron» in an organic medium, the number of strongly basic groups more than in the synthesis in aqueous solutions.

When modifying PAN-fiber «nitrone» ethylendiamin (EDA) SEC fiber does not exceed 1,6mg-eq/g SEC sorbents depends on the number of functional groups imparting them ion exchange properties. Increasing the number of functional groups is possible due to the elongation of the modified side chains of the polymer. This elongation has been achieved by modifying the fiber «nitron» EDA in the presence of ethylene dichloride (EDC), which led to an increase in SEC of sorbent (SMA-5) up to 6,0mg-eq/g. Process of the reaction can be illustrated by the following scheme:





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

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

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

About the catalytic effect of HA can be seen from the data given in Table 2. As seen from the table HA added leads to the fact that under identical conditions, the maximum degree of conversion of the product is higher than in the absence of HA. In the process of modifying the HMD in the presence of HA produced sorbents with SEC on HCI about 4,0mg-eq/g, and with HH 3,2 mg-eq/g.

**Table 2.**

**The dependence of the degree of conversion of modified acrylic in different conditions of the concentration of nitrogenous bases in the solution**

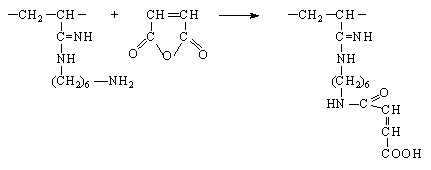
*τ = 2 hours (with HH), τ =6 hours (with HMD) T = 373K*

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

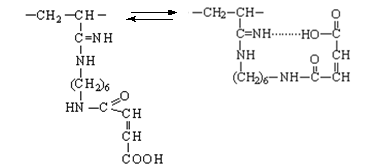
Convincing evidence for the proposed mechanism of the catalytic action of the HA was to study the interaction of 1,1-DMH with pre-activated PAN. «Nitrone» fiber activation performed with an aqueous solution of HA. When this fiber modified HA had an ion exchange capacity of 1 mg-eq/g The reaction of the activation fiber «nitrone» by 1,1- DMH was carry out for 5 hours at temperature 373K. Under these conditions, SEC of the obtained polymer reached 3,2mg-eq/g (non-activated «nitrone» substantially does not react with 1,1- DMH).Qualitative reaction in the presence of HA obtained polymers and the reaction solution showed that after modification of the polymers of 1,1-DMH no hydroxylamine derivatives, and the reaction solution after completion of the reaction sample provides the HA. Infrared spectroscopic studies of activated polymer and HA further modified 1,1- DMH indicates that in the received sample no absorption band corresponding amidoxime (hydroxamic) groups of the activated HA polymer.

Thus, studies of chemical transformation acrylic fibers with various amines in the presence of HA convincingly demonstrated previously proposed mechanism of the catalytic effect of HA.

In the third chapter, entitled «**Kinetics of obtain polikompleksones a modified polyacrylonitrile**» are provides the kinetics and mechanism of formation polycomplexons by reacting maleic anhydride (MA) with an anion exchanger SMA-1. In order to obtain chelating polycomplexons carried chemical modification fiber SMA -1 with MA according to the following scheme:



Carboxyl and amine groups in the chelate are spaced apart by six methylene units that impart high fluidity and facilitate the process of chelation



|  |  |
| --- | --- |
|  | **Fig. 3. Kinetics interaction for SMA-1 sorbent with MA.**  *1 - SEC by HCI;*  *2 - SEC by NaOH (2).*  *T = 353K.* |

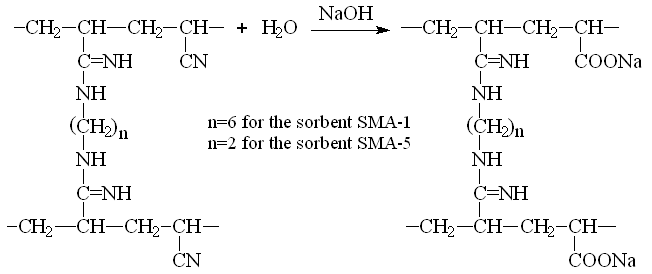
As can be seen from Fig.3 with the increase in reaction time SEC of polycomplexons by NaOH increases and SEC of fiber by HCI decreases. This confirms the proposed scheme, and shows that the interaction of the fiber SMA-1 with MA reaction proceeds to convert the amino groups to amide, and the resulting structure appears polymer carboxyl groups.

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

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

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

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



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

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Fig. 4. Dependence on SEC NaOH polymer obtained сhelating by hydrolyzing SMA-1 (1) and SMA-5 (2) reaction temperature.** *Reaction duration 30 min [NaOH]=0,2N. Module baths 30.* |

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

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

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

In the fourth chapter, entitled **«The physico-chemical characteristics of the obtaining fibrous sorbents»** wasstudied the physico-chemical characteristics of the fibrous sorbents.

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

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

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

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

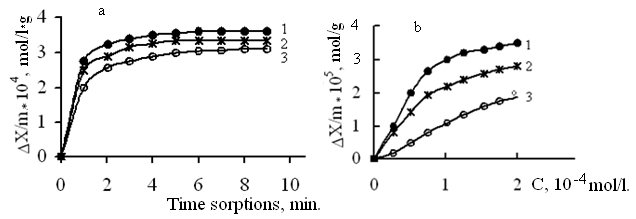
The values of specific surface area and pore size was determined by ion-exchange materials vapor sorption isotherms of benzene and acetonitrile. The specific surface of acrylic fiber source is 2800-3250mg/g. After chemical modification investigated amines specific surface decreases by 2-3 times. And initial pore radius differs slightly modified fibers, however, pore volume in the fiber is reduced by the modification procedure. Although the process of obtaining sorption parameters starting fibers decrease their values remain high compared with granulated sorbents.

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

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

In the fifth chapter, entitled **«The sorption properties of the synthesized sorbents and polikompleksones»** given anion-exchange sorption properties of fibers and polikompleksones derived from acrylic fiber «nitron».

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



**Fig. 5. Kinetics (a) and isotherms (b) of sorption by ion-exchange**

**SMA-1 fiber of chromate ions at various temperatures.**

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

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

As can be seen from table 3 the value of the equilibrium constant for adsorption of SMA-5 is much higher than the SMA-1, indicating more robust binding ions  of SMA-5 sorbent.

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

**Table 3.**

**Changing the thermodynamic functions for the sorption**

**of strongly basic sorbents**  **SMA-1 and SMA-5**

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

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

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

**Table 4.**

**The values of the equilibrium constant (K) and changes the**

**thermodynamic functions of sorption аrsenazo (III) by sorbent SMA-1**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | Г∞·10-4  mol/g | К,  l/mol | ΔG,  J/mol | ΔH,  J/mol | ΔS,  J/mol·К |
| 293 | 5,3 | 3558,7 | -19955 | -37500 | -59,0 |
| 303 | 8,3 | 2573,8 | -19892 |
| 313 | 13,3 | 1503,8 | -19039 |

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

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

It is shown that the maximum values of the adsorption of molecular bromine sorbent that is 4\*10-4mol/g (0,8mg-eq/g) while at the same conditions for molecular iodine reached 5-12 mg-eq/g. Consequently, the binding of iodine sorbents is much stronger than molecular bromine. The reason for the observed differences is less stable ion , than ion . Since molecular chlorine does not form similar ion sorption of these sorbents it is not observed. With increasing temperature, the sorption of bromine, and iodine as sorbents increases, indicating that the absorption of halogen sorbent being studied by chemo sorption.

For bactericidal materials having a high hydrophility and the combined action proved promising modification iodide anion complex of fibrous materials based on fibers «nitrone» natural polymer chitosan. The iodine content in the samples ranged from 5% to 2%. Processing chitosan significantly enhances the sorption properties of samples (at 55% relative humidity sorption is 1,50% compared to 0,55% for the sorption capacity of acrylic fibers without treatment solution HZ). When this water absorbing capacity of impregnated samples HZ increases almost 3 times, which is very important when they are used as dressings in the treatment of necrotic diseases.

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

In the sixth chapter, entitled **«Possible applications of the synthesized sorbents and polikompleksones»** shows the possible applications of the field of anion-exchange and complexing materials.

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

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

Studies have shown that the ions DEC sorbents [Cu(NH3)4]2+ at pH 12 reached 375mg/g (hydrolyzed SMA-1) and 113mg/g (SMA-1+MA). For SMA-1 hydrolyzed sorbent adsorption of copper is observed even in acidic environments (pH 4,2 at DEC power 53mg/g) with no ionization of the carboxyl groups. Therefore, in these conditions the sorption of copper occurs primarily by complexing with amines sorbent SMA-1. It was established that the sorbent exhibits a high chemical resistance and can be used repeatedly.

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

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

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

**CONCLUSION**

1. For the purpose of localization of production and to obtain import substitute products, researching of laws modifying the fiber «nitron», produced by JSC «Navoiazot» nitrogen-containing bases, found optimal conditions for producing anion exchange materials. The order value for the reaction of the nitrile group and the nitrogen-containing base, the activation energy of the process in spite of the heterogeneous nature of the show that they obey the usual laws, observed in homogeneous reactions. The observed effect is due to the high specific surface of the modified fiber can facilitate access of reactants to the nitrile groups of the polymer. (Physical chemistry,High molecular compounds).

2. Kinetic studies of the reaction of polyacrylonitrile fiber «nitron» diamines (ethylene- and hexamethylenediamine) showed that changing the physico-chemical parameters of the modification process can be controlled sorption properties of polymers, chemical resistance and strength of the obtained anion-exchange resins, due to the mesh structure of the polymer. It was established that this modification of the fiber «nitron» strongly basic character anion exchangers produces, especially in organic media. Availability of strongly basic anion exchange resins with high sorption capacity, having grafted polietilenpoliamminnye circuit shown in the modification reaction fiber «nitron» ethylene diamine in the presence of ethylene dichloride. (High molecular compounds, Physical chemistry).

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

4. Hydrolysis of residual nitrile groups modified by diamines polyacrylonitrile fiber, or a reaction with maleic anhydride identified conditions for obtaining polikomplexones. (High molecular compounds, physical chemistry).

5. It is found that the specific surface obtained fibrous sorbents exceeds by two orders of known surface area granular ion-exchange resins, and the frequency of their network structure is up to 100 nodes on one macromolecule polymer. (Physical Chemistry).

6. Kinetics and thermodynamics of the sorption of various inorganic and organic ions by obtained sorbent and polikomplexones showed that ions of Cr(VI), arsenazo (III) can be adsorbed only strong base anion resin, and the process of sorption of copper (II) by polikomplexones occurs not only due to the ion sharing, but also due to chelation. (Physical Chemistry).

7. The kinetics and thermodynamics of the sorption halogen synthesized anion exchange materials investigated and conditions for obtaining polymers of halogen-containing complexes working out. It is shown that molecular bromine is absorbed to a lesser extent than the molecular iodine. A combined materials based anion polyacrylonitrile fiber, chitosan and iodine is obtaining. Combination dressings have a pronounced anti-inflammatory and antibacterial effect, are effective for the treatment of pyo-necrotic soft tissue diseases. (High molecular compounds. Physical Chemistry).

8. The developed method of analysis of metal ions on the basis of the synthesized sorbents tested on real objects and implemented in practice the laboratories of JSC «Navoiazot» and «Elektrokimyozavod» with the SJC «Uzkimyosanoat». (High molecular compounds. Physical Chemistry).

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**

**Список опубликованных работ**

**List of published works**

I бўлим (I часть; I part)

1. Гафурова Д.А., Мусаев У.Н. Анионообменные полимерные материалы как основа для композитов. //Композиционные материалы. - Ташкент, 2007. -№4. -С. 63-66. (02.00.00, №4);

2. Гафурова Д.А., Рахматуллаева Н.Х., Мусаев У.Н. Композиционные бромсодержащие материалы на основе модифицированного волокна нитрон. // Композиционные материалы. - Ташкент, 2007. -№3. -С. 80-82. (02.00.00, №4);

3. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш. Модификация полиакрилонит-рильного волокна нитрон диметилгидразином. // Вестник НУУз. - Ташкент, 2010. -№ 4. -С.31-34. (02.00.00, №12);

4. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Модификация полиакрилонит-рильного волокона нитрон гексаметилендиамином в среде бутанола // Вестник НУУз. - Ташкент 2010. № 4. -С. 59-62. (02.00.00, №12);

5. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Получение функциональных полимеров химической модификацией нитрона гидразином // Композиционные материалы. - Ташкент, 2011. -№ 3. -С. 66-70. (02.00.00, №4);

6. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Композиционные материалы на основе полийодидных полимерных комплексов и хитозана // Композиционные материалы. - Ташкент, 2011. -№ 4. -С. 34-37. (02.00.00, №4);

7. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Получение волокнистых комплекситов на основе модифицированного полиакрилонитрила // Вестник НУУз. - Ташкент, 2012. -№ 3/1. -С. 45-48. (02.00.00, №12);

8. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Некоторые особенности взаимодействия азотсодержащих оснований с полиакрилонитрилом // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. - Ташкент, 2013. -№4. -С. 40-42. (02.00.00, №8);

9. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Новые комплекситы на основе полиакрилонитрила // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2013, -№2. c. 25-28. (02.00.00, №6);

10. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Химическая модификация полиакрилонитрильных волокон гидроксиламином с целью получения ионообменных сорбентов // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2014, -№1. С. 27-33. (02.00.00, №6);

11. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Физико-химические особенности взаимодействия нитрона c гидразином // Журнал «Пластические массы». - Москва, 2013. -№9. -С. 47-49. (02.00.00, №5);

12. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Применение йодсодержащих волокнистых материалов для обеззараживания воды от микроорганизмов. // Экологическая химия. - Санкт-Петербург, 2013. Т.22, №2, -С. 67-73. (№40. Research Gate. IF=0,252)

13. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Механизм каталитического влияния гидроксиламина на реакцию полиакрилонитрила с азотсодержащими основаниями. // Журнал физической химии. - Москва, 2014, том. 88, -№11, -С. 1851-1854. (02.00.00, №6);

14. Gafurova D.A., Khakimzhanov B.Sh., Mukhamediev M.G., Musaev U.N. Sorption of Cr(VI) on the Anion-Exchange Fibrous Material Based on Nitron. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. -Vol. 75, Issue 1, -Р. 71-74. (№1. Web of Science. IF=0,30);

15. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchkov A.V. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General chemistry. 2011.- Vol.81. - №4. -p.739-742. (№40.Research Gate. IF=0,42);

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

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

II бўлим (II часть; II part)

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

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

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

21. Сманова З.А., Гафурова Д.А., Геворгян А.М. Экспресс определение ртути иммобилизованным на полимерные материалы аналитическим реагентом. // Энциклопедия инженера-химика. - Санкт-Петербург, 2010. №9. -С.40-45

22. Гафурова Д.А., Шaхидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Некоторые физико-химические характеристики ионообменных сорбентов на основе нитрона // Всероссийская конференция «Теория и практика хромотографии» -Самара, 2015;-С. 142

23. Гафурова Д.А., Шaхидова Д.Н. Кинетика и термодинамика процесса сорбции аналитического реагента арсеназо (III) сорбентом СМА-1 // Всероссийская конференция «Теория и практика хромотографии» -Самара, 2015; -С. 208

24. Гафурова Д.А., Шaхидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Сорбция йода сорбентами на основе гидразидированного полиакрилонтрила // Сборник материалов XIV Конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием. - г. Воронеж, 2014. -С. 61-63.

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

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

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

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

29. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш. Модификация полиакрило-нитрильных материалов диметилгидразином в целях его утилизации // IV Санкт-Петербургская конф. молод. ученых с меж. участием «Современные проблемы науки о полимерах». - Санкт - Петербург, 2008. май. - С. 49.

30. Гафурова Д.А., Рахматуллаева Н.Х. Кинетика комплексообразования брома с модифицированными волокнистыми материалами // IV Санкт-Петербургская конф. молод. ученых с меж. участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт - Петербург, 2008. май. - С. 72.

31. Гафурова Д.А. Получение новых комплексонов на основе модифи-цированного нитрона. // «Кимёнинг долзарб муаммолари» Республиканская научна-практическая конференция. - Самарканд, 6-7 ноября, 2009. -C. 31-32.

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

33. Гафурова Д.А. Сорбция ионов Cu(II) комплексообразующим волокнистым материалом на основе нитрона // Респб. конф. молодых ученых ИХФП «Актуальные проблемы науки о полимерах». -Ташкент, 2010. -C. 56-57.

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

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

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

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

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

39. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н. Синтез и сорбционные свойства новых поликомплексонов на основе производственного полимера нитрона // Респуб. научно теор. конф. «Женщина в науке и образовании» - Ташкент. 2013. 24 мая. -С. 36-39.

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

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналида таҳрирдан ўтказилди

(03.11.2015 йил).

**Босишга руҳсат этилди: 21.11.2015**

**Бичими 60х84 1/8. «Times Uz» гарнитураси.**

**Офсет усулида босилди. Шартли босма табоғи 4,5.**

**Нашр босма табоғи 4,5. Тиражи 100. Буюртма: №\_\_\_**

**«Top Image Media» босмахонасида чоп этилди.**

**Тошкент шаҳри, Я.Ғуломов кўчаси, 74-уй**