

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.FM/К/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДА БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

КАТТАЕВ НУРИТДИН ТЎРАЕВИЧ

**АКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДА ДОНАДОР ИОНИТЛАР СИНТЕЗИ
ВА УЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

02.00.04 – Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2018

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of the dissertaion abstract of doctor of science (DSc)

Каттаев Нуритдин Тўраевич

Акрилонитрил асосида донадор ионитлар синтези ва уларнинг физик-
химёвий хоссалари 3

Каттаев Нуритдин Тураевич

Синтез и физико-химические свойства гранулированных ионитов на
основе акрилонитрила 29

Kattaev Nuritdin

Synthesis and physico-chemical properties of granular ion exchangers based
on acrylonitrile 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 59

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.FM/К/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДА БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

КАТТАЕВ НУРИТДИН ТЎРАЕВИЧ

**АКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДА ДОНАДОР ИОНИТЛАР СИНТЕЗИ
ВА УЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

02.00.04 – Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2018

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.DSc/K12 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.polchemphys.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: **Бабаев Туйғун Мирзааҳмедович,**
кимё фанлари доктори, профессор.

Расмий оппонентлар: **Сидиков Абдужалол Сидикович,**
кимё фанлари доктори, профессор.
Рафиков Адхам Салимович,
кимё фанлари доктори, профессор.
Арсланов Шарафутдин Султанович,
кимё фанлари доктори, профессор.

Етакчи ташкилот: **Бухоро давлат университети**

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 рақамли Илмий кенгаш асосида бир марталик кенгашнинг 2018 йил «27» июль соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7⁶. Тел.: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7⁶. Тел.: (+99871) 241-85-94).

Диссертация автореферати 2018 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2018 йил «__» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

С.Ш. Рашидова,
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси, к.ф.д., профессор, ЎзР ФА академиги.

Н.Р. Вахидова,
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

В.О. Кудышкин,
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, к.ф.д., профессор.

Кириш (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда медицина, фармацевтика, кимё саноати ва бошқа соҳаларда сувларни тузсизлантириш, металлургияда оқова сувлари ва технологик эритмалардан уран, рений, молибден, олтин, кумуш сингари қимматбаҳо рангли металл ионларини ажратиб олиш жараёнларида ион алмашувчи полимер материалларга бўлган эҳтиёж тобора ортиб бормоқда. Экологик жиҳатдан хавфсизлиги, таннархининг пастлиги, қўлланишдаги қулайлиги ва кўп марталик регенерация қилиш имкониятининг мавжудлиги туфайли ионалмашувчи материаллар сорбцион технологияларда муносиб ўрин эгаллайди.

Жаҳонда олиб борилаётган илмий изланишларда ионитларнинг олиниш шароитларини уларнинг физик-кимёвий хоссаларидан келиб чиққан ҳолда ишлаб чиқиш янгича ёндошувлар ёрдамида амалга оширилмоқда. Дунёнинг етакчи олимлари томонидан эксплуатацион ва физик-кимёвий хоссалари яхшиланган донатор ионитларнинг кўпчилиги суспензион сополимерланиш реакцияларидан фойдаланиб, тикилган сополимерларнинг функционал гуруҳларини кимёвий ўзгартириш орқали синтез қилиш муҳим ҳисобланади.

Мамлакатимизда миллий бозоримизни сифатли, экологик тоза ва маҳаллий хомашё асосида олинган донатор ионит маҳсулотлари билан таъминлаш соҳасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилди. Бу борада импорт ўрнини босадиган термик ва кимёвий барқарор ионитларни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлаш, амалиётга татбиқ этиш бўйича натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш» вазифалари белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, маҳаллий хомашё – акрилонитрил асосида импорт ўрнини босувчи, механик ва кимёвий жиҳатдан мустаҳкам донатор ионитларни синтез қилиш, уларнинг морфологияси ва молекуляр тузилишини, физик-кимёвий хоссалари ва сорбциялаш механизмларини замонавий таҳлил усуллари ёрдамида аниқлашга қаратилган самарали чора-тадбирлар амалга ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон «Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2016 йил 26 декабрдаги ПҚ-2698-сон «2017–2019 йилларда тайёр маҳсулот турлари, бутловчи буюмлар ва материаллар ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришнинг истиқболли лойиҳаларини амалга оширишни давом эттириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2016 йил 15 июндаги ПҚ-2547-сон «2016–2020 йилларда

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» фармони.

минерал-хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш негизида экспортга йўналтирилган тайёр кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадбирлари тўғрисида» Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Акрилонитрилнинг полифункционал бирикмалар билан сополимерлари асосида говакли донадор ионитларнинг синтезига йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий илмий марказлари ва олий-таълим муассасалари, жумладан University of Loughborough (Буюк Британия), Instituto Militar de Engenharia ва Instituto de Química (Бразилия), “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry (Руминия), University of Maria Curie-Skłodowska (Польша), Institute of Macromolecular Chemistry (Чехия), University of Science and Technology of China ва Tianjin University (Хитой), Erciyes University (Туркия), Cairo University (Миср), Amirkabir University of Technology (Эрон), Ўзбекистон Миллий университети ҳамда Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Физик-кимёвий хоссалари яхшиланган донадор ионитларни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан қуйидаги илмий натижалар олинган: акрилонитрилнинг чокланган сополимерлари асосида ионалмашинувчи сорбентлар ва бактерицид хусусиятли металл-полимер композитлар синтез қилинган (Instituto de Química (Бразилия); биологик объектлардан ароматик бирикмалар ва антоцианларни ажратиб олиш учун акрилонитрилнинг дивинилбензол билан говакли сополимерини олиш шароитлари такомиллаштирилган (Bursa Technical University, Туркия); акрилонитрилнинг дивинилбензол билан сополимерини 250-350⁰С да ҳавода ва 850⁰С да азот атмосферасида босқичма-босқич оксидлаш йўли билан мезо- ва макроговакли углеродли материаллар олишнинг янги усуллари ишлаб чиқилган (University of Loughborough (Буюк Британия); акрилонитрилнинг N-винил-2-пирролидон билан чизикли полимерини гамма-нурлантириш ва сснгра гидроксилламиннинг хлорид кислотали тузи билан модификациялаш орқали саноат чиқиндиларидан бўёқларни сорбцияловчи кучли бўқувчан полимерларни олиш усуллари ишлаб чиқилган (University of Malakand, Покистон); поливинилхлоридни кимёвий модификациялаш орқали анион алмашинувчи полимерлар синтез қилинган (Ўзбекистон Миллий университети, Ўзбекистон).

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи Web of Science, Google Scholar, Elibrary.ru ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

Дунёда тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари олдиндан белгиланган, металл ионларига нисбатан юқори селектив ва кўп марта ишлатиладиган донатор ионитлар синтези бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: полимер матрицаси вазифасини бажарувчи тикилган сополимерларини синтез қилиш қонуниятларини аниқлаш, тикилган сополимерларни кимёвий ўзгартириш орқали юқори фаолликка эга функционал гуруҳларга эга ионалмашинувчи, комплекс ҳосил қилувчи полимерлар ва нанокомпозит тизимлар, юқори самарали ва селективликка эга материаллар яратиш, ионитларнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш, амалиётда қўллаш талабларидан келиб чиққан ҳолда донатор ионитларнинг олиниш усуллари ва хоссаларини такомиллаштириш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда акрилонитрил асосида донатор ионалмашинувчи материаллар синтези соҳасида акрилонитрил ва бифункционал винил мономерларнинг суспензион полимерланиши билан тикилган сополимерлар олиш ва уларни кимёвий ўзгартириш ёки термик ишлов бериш (карбонлаштириш) орқали углерод материаллари олиш ишлари кенг ёритилган.

Акрилонитрилнинг тикилган сополимерларини турли аминларнинг ишқорий эритмалари таъсирида кимёвий ўзгартириш йўли билан ўзига хос хусусиятларга эга донатор ионитлар синтез қилинган ва уларнинг тузилиши, физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссалари ўрганилган (E.C.Riqueza, A.P. de Aguiar, M.R.M.P. de Aguiar, L.C.D. Maria, Malik D.J., Trochimczuk A.W., Ronka S., Dilek Duranoğlu, Andrzej W. Trochimczuk, Ulker Beker, Самсонов Г.В., Чмутов К.В., Майерс Р., Кунин Р., Синявский В.Г., Пашков А.Б., Салдадзе К.М., Гельферих Ф., Гриссбах Р., Ергожин Е.Е., Ласкорин Б.Н., Осрборн Г., Джандосова К.Д., Коршак В.В., Тевлина А.С., Тростянская Е.Б., Даванков А.Б., Лейкин Ю.А., Копылова В.Д., Бектуров Е.А., Султонов С.А., Аскарлов М.А., Джалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Мухамедиев М.Г., Туробжонов С.М., Миркамилов Т.М., Магруппов Ф.М., Назирова Р.А., Саидахмедов У.С.).

Адабиётларда акрилонитрил асосидаги полимерлар нафақат сорбцион технологияларда, балки бошқа соҳаларда, жумладан, акрилонитрилнинг винилфосфон кислотаси билан сополимери асосида яратилган ионалмашинувчи мембраналар ёқилғи элементлари (J. Zitka, M. Bleha, J. Schauer, V. Galajdova, M. Paidar, J. Hnat, K. Bouzek), унинг N,N'-метилен-бис-акриламид билан кўндаланг чокланган акрилонитрилнинг айрим винил мономерлари билан гидрогеллар (Kaith Balbir Singh, Jindal Rajeev, Mittal Nemant) сифатида қўллаш борасида маълумотлар мавжуд.

Аммо бугунги кунгача олиб борилган тадқиқотларнинг кўплигига қарамасдан, физик-кимёвий хоссалари олдиндан белгиланган ионитларнинг мақсадли синтези илмий асосларини яратиш муаммоси ечилмасдан қолмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий - тадқиқот ишлари

режасининг А-6-087. «Маҳаллий хомашё асосида олинган янги донатор ионитларни қўллаган ҳолда рангли ва нодир металлларни саноат эритмаларидан юқори самарали сорбцион технологиясини ишлаб чиқиш» (2006–2008 йй.) ва ПЗ-20170925290. «Маҳаллий хомашёлар асосида ионитлар олиш ва уларни саноат чиқиндиларидан рангли ва камёб металлларни сорбциялашда қўллаш» (2018–2020 йй.) мавзуларидаги амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади акрилонитрил асосида структураси олдиндан белгиланган донатор ионитларнинг йўналтирилган синтези, физик-кимёвий хоссаларини ва қўллаш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

акрилонитрилнинг тикувчи агентлар N,N'-метилен-бис-акриламид ва дивинилбензол билан суспензион сополимерланиш реакциясини бошқариш;

акрилонитрилнинг тикилган сополимерларини ишқорий гидролизлаш ва гидроксилламин, гидразин, диэтиламин, этилендиамин билан аминлаш орқали кимёвий модификациялаш жараёнини бошқариш;

акрилонитрилнинг N,N'-метилен-бис-акриламид ва дивинилбензол тикилган сополимерлари ва улар асосида олинган ионитларнинг морфологияси ва молекуляр тузилишини аниқлаш;

акрилонитрил асосида олинган янги донатор ионитларни қўллаш соҳаларини аниқлаш мақсадида, уларнинг физик-кимёвий ҳамда эксплуатацион хоссаларини тадқиқ этиш;

донатор ионитларнинг турли ионларни ионалмашиниш ва комплекс ҳосил қилиш орқали сорбциялаш жараёнининг кинетик, шунингдек термодинамик омилларининг ўзгаришини аниқлаш;

акрилонитрил асосидаги янги донатор ионитларнинг металл ионларини сорбциялаши ва комплекс ҳосил қилиш механизмларини компьютер моделлаштириш усуллари ёрдамида исботлаш.

Тадқиқотнинг объекти акрилонитрил, унинг дивинилбензол ва N,N'-метилен-бис-акриламид билан тикилган сополимерлари ва улар асосидаги донатор ионитлар, янги ионитларнинг металллар билан комплекслари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети акрилонитрил асосида хоссалари олдиндан белгиланган донатор ионитларнинг бошқариладиган синтези кинетикаси, шунингдек улар иштирокидаги сорбция жараёнларининг кинетик, термодинамик, энергетик ва координацион омилларини аниқлашдир.

Тадқиқотнинг усуллари. Изотермик сорбция, потенциометрик титрлаш, фотоэлектроколорометрия, нейтрон активацион спектроскопия, ИҚ-спектроскопия, масс-спектроскопия, электрон микроскопия (РЭМ, СЭМ), термогравиметрик таҳлил (ТГ, ДТГ, ДТА), локал рентген микротаҳлили ва компьютер ҳисоблаш усуллари.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор акрилонитрилнинг тикувчи агентлар – N,N'-метилен-бис-акриламид ва дивинилбензол иштирокида суспензион сополимерланиши

усули ёрдамида донатор ионитлар синтезида полимер матрицаси вазифасини бажарувчи янги надмолекуляр структурали сополимерлар олинган;

илк бор акрилонитрилнинг N,N'-метилен-бис-акриламид билан суспензион сополимерланиши кинетикасига турли омилларнинг таъсири ўрганилган ва акрилонитрилнинг физик-кимёвий хоссалари олдиндан белгиланган тикилган сополимерларини олишнинг қулай шароитлари аниқланган;

сувда эрувчан крахмал ва ОП-10 сирт фаол моддаси асосида янги барқарорлаштирувчи тизим ишлаб чиқилган ва микро- ва наноглобуляр архитектурали сополимерлар олиш имконини берадиган химоя коллоидини реакция аралашмага қўшишнинг услуби такомиллаштирилган;

турли инерт суялтирувчилар ва тикувчи агентларнинг табиатининг акрилонитрилнинг N,N'-метилен-бис-акриламид ва дивинилбензол билан тикилган сополимерларининг структуравий-морфологик ва физик-кимёвий хоссаларига таъсири аниқланган;

акрилонитрилнинг N,N'-метилен-бис-акриламид ва дивинилбензол билан тикилган сополимерларини ишқорий гидролизлаш ва гидразин, гидроксилламин, диэтиламин, этилендиамин билан кимёвий модификациялаш жараёнини бошқариш орқали физик-кимёвий хоссалари олдиндан белгиланган, нано-микроглобуляр тузилишли янги донатор ионитлар синтез қилинган;

илк бор акрилонитрилнинг тикилган сополимерларининг гидроксилламин, гидразин, диэтиламин ва этилендиамин таъсирида аминолизининг янги услублари ишлаб чиқилган ва акрилонитрилнинг N,N'-метилен-бис-акриламид билан сополимери асосида хоссалари олдиндан белгиланган янги донатор ионитлар олинган;

янги ионитларга металл ионлари сорбциясининг кинетик ва термодинамик кўрсаткичларини ҳисоблаш орқали уларнинг сорбцион ҳамда физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

замонавий квант-кимёвий усулларни қўллаган ҳолда акрилонитрил асосидаги анионалмашинувчи янги донатор ионитларда d-металл ионларининг комплекс ҳосил қилиш хусусиятларини аниқлаш бўйича янги усул ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

белгиланган тузилишли ва хоссали ионитлар олиш учун полимер матрицалари вазифасини бажарувчи акрилонитрил асосида тикилган сополимерларни синтез қилишнинг оптимал шароитлари ишлаб чиқилган;

стабилизаторларни полимерланиш реакцияси босқичларининг хусусиятларидан келиб чиққан ҳолда тизимга киритиш бўйича янги ёндашув олинаётган полимерларнинг эксплуатацион хоссаларини яхшилади;

«Навоийазот» АЖда саноат миқёсида кўп тоннажли ишлаб чиқариладиган акрилонитрил асосида янги донатор ионитлар синтез қилинган;

ионалмашиниш ва комплекс ҳосил қилиш хусусиятлари туфайли саноат оқава сувлари ва бошқа манбалардан металл ионлари ва органик

бирикмаларни ажратиб олишда қўлланиладиган янги донатор буфер катионитлар ва кучсиз асосли анионитларнинг эксплуатацион имкониятлари очиб берилган;

ионитлар ва металл ионлари орасида комплекс ҳосил қилиш жараёнларини компьютерда моделлаштириш орқали уларнинг сорбцион хусусиятларини аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Gaussian09, OpenMX, Avogadro, GaussView 5.0 сингари замонавий компьютер дастурларидан фойдаланилган ҳолда кимёвий ва физик-кимёвий таҳлил натижалари тажриба-синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти акрилонитрилнинг дивинилбензол ва N,N'-метилен-бис-акриламид билан суспензион сополимерланиш жараёнининг бошқарилганлиги, акрилонитрилнинг тикилган сополимерларини кимёвий модификациялаш жараёнини ион алмашинувчи ва комплекс ҳосил қилувчи донатор ионитлар олишга мақсадли йўналтирилганлиги, олинган донатор ионитларнинг сорбцион хусусиятлари саноат ишлаб чиқариши шароитида ёки унга яқинлаштирилган муҳитларда аниқланганлиги, донатор ионитларнинг сувли эритмаларда металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиш жараёнининг кинетик, термодинамик кўрсаткичлари ва механизмини аниқлашда квант-кимёвий усулларни қўлланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий хом ашё асосида импорт ўрнини босувчи донатор ионитлар ассортиментининг кенгайтирилгани, олинган ионитларнинг экология ва атроф-муҳит муҳофазаси, гидрометаллургия, тиббиёт ва озиқ-овқат саноати, оқава сувларини тозалаш ва бошқаларнинг аниқ муаммоларини ечишга йўналтирилганлиги, жумладан, янги КБ–Дп–1 катионити сувни юмшатиш ва топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.) ўсимлигининг 0,7 %ли сувли экстрактдан органик (қахрабо, вино, олма ва лимон) кислоталарни сорбциялаши, йўналтирилган синтез оқибатида донатор анионитларда ионалмашиниш ва комплекс ҳосил қилиш қобилияти ҳосил қилинганлиги туфайли уларнинг жуда паст концентрацияли сувли эритмалардан Pd^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Ru^{2+} , Cu^{2+} сингари қатор d-металл ионларини юқори даражада танлаб сорбциялашидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Акрилонитрил асосида тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари олдиндан белгиланган янги донатор ионитларни синтез қилиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

акрилонитрилнинг дивинилбензол билан тикилган сополимерини ишқорий гидролизлаш орқали олинган КБ–Дп–1 катионити «Навоиазот» АЖда амалиётга жорий этилган («Навоиазот» АЖнинг 2017 йил 23 январдаги 02/726-сон маълумотномаси). Натижада сувни тайёрлаш жараёнида регенерация учун зарур бўладиган 3% ли H_2SO_4 эритмаси ҳажми стандартга, яъни четдан импорт қилинадиган КУ-2-8 катионитига нисбатан 2,3 – 2,4 мартага қисқартириш имконини берган;

синтез қилинган янги структурали донадор ионитларнинг металл ионларини сорбциялаш жараёни бўйича натижалар 646659 рақамли «Borohydrate permeability in poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels» мавзусидаги илмий лойиҳада полимерлар ва қуйи молекуляр бирикмалар орасидаги таъсирлашув табиатини аниқлашда фойдаланилган (Берлин Гельмгольц марказининг 2017 йил 1 ноябрдаги маълумотномаси). Илмий натижаларнинг қўлланилиши борогидрид ва поли-(N-изопропил-акриламид) ўртасида комплекс ҳосил бўлиш механизмини аниқлаш ва жараённинг Гиббс энергияси, энтальпияси ва энтропиясининг ўзгаришини ҳисоблаш имконини берган;

акрилонитрилнинг тикилган сополимерларини турли аминлар билан кимёвий модификациялашни бошқариш бўйича олинган натижалар И–2016-7-9 рақамли «Мунчоқсимон анионитларни олишни йўлга қўйиш» мавзусидаги илмий лойиҳада полиакрилонитрил ва поливинилхлориднинг функционал гуруҳларини мақсадли ўзгартиришда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 10 октябрдаги ФТА – 01-11/797 - сон маълумотномаси). Илмий натижаларнинг қўлланилиши саноат эритмаларидан металл ионларини ажратиб олишда комплекс ҳосил қилиш хоссаларини намоён қилувчи импорт ўрнини босувчи донадор ионитлар синтез қилиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан 3 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 22 та илмий иш чоп этилган. Шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 13 та мақола, жумладан 9 та республика ва 4 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация тузилиши кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 202 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари тавсифланган, унинг объекти, предмети ва усуллари аниқланган, Ўзбекистон Республикасида фан ва технологиялар ривожининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатиб берилган, диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотлар шарҳи, муаммонинг ўрганилганлик даражаси келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, уларнинг ишончилиги асосланган, натижаларни амалиётга жорий этиш бўйича қисқача маълумот берилган, ишнинг апробацияси натижалари, чоп этилган ишлар ва диссертация тузилиши тўғрисидаги маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг “**Акрилонитрил асосида самарали функционал фаол полимерларни олиш усуллари**ни ривожлантиришнинг ҳозирги ҳолати ва истиқболи” деб номланган **биринчи бобида** диссертация мавзуси бўйича халқаро ва республикамиздаги илмий тадқиқотлар шарҳи келтирилиб, унда нитрил гуруҳи тутган полимер матрицаларни синтез қилишнинг замонавий ҳолати, хемосорбцион хусусиятларга эга функционал фаол гуруҳли полимерларни олишга олиб келадиган полимераналогик ўзгаришлар реакциялари шароитлари кўриб чиқилган. Илмий-техника ва патент ахбороти ўрганилиб, турли сорбцион технологиялар учун мўжалланган ионалмашинувчи материалларни мақсадли қўллаш тенденциялари таҳлил қилинган. Мавжуд назарий ва амалий натижалар таҳлили асосида вазифанинг қўйилиши тавсифлаган. Мавзунинг долзарблиги ва аҳамияти асосланган, берилган хоссалар мажмуига эга донадор ионитларнинг зарурияти тўғрисида хулосалар келтирилган.

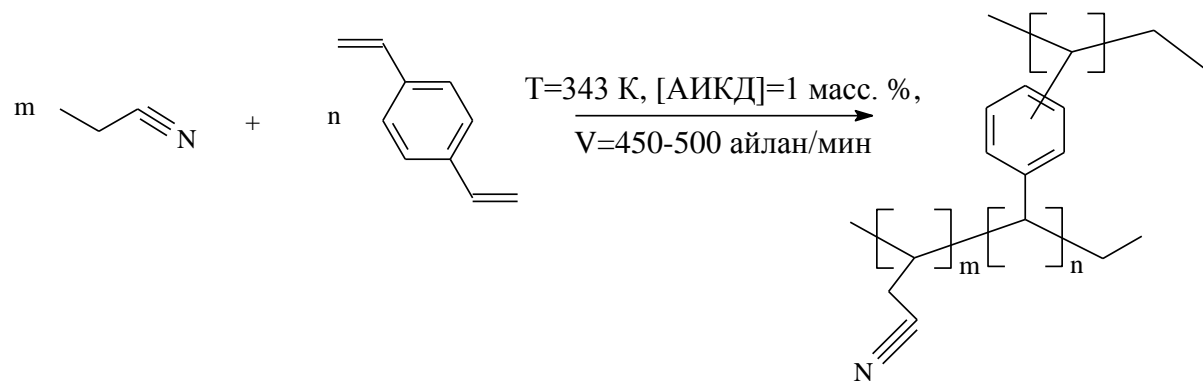
Диссертациянинг “**Тадқиқот объектлари ва усуллари**” деб номланган **иккинчи бобида** дастлабки моддаларнинг физик-кимёвий тавсифлари, акрилонитрилнинг тикилган сополимерлари ва улар асосида кимёвий фаол полимерларни синтез қилиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш усуллари келтирилган.

Диссертациянинг “**Акрилонитрилнинг бошқариладиган архитектурали донадор сополимерлари синтези хусусиятлари**” деб номланган **учинчи бобида** полимер матрицаларининг негизини ташкил этадиган акрилонитрилнинг бошқариладиган архитектурали тикилган донадор сополимерларининг йўналтирилган синтези натижалари келтирилган.

Хоссалари олдиндан белгиланган донадор ионитлар олиш учун биринчи босқичда акрилонитрилнинг (АН) дивинилбензол (ДВБ) ва N,N'-метилен-бис-акриламид билан суспензион сополимерланишини бошқариш орқали юқори фазовий тузилишга эга эримайдиган, механик мустаҳкам сополимерлар (негиз матрицалар) синтез қилинган.

Жараён азоизомой кислотаси динитрили (АИКД) ёрдамида 343 К ҳароратда фаоллаштирилди. Интенсив аралаштириш орқали мономер аралашмаси NaClнинг сувли эритмасида 1:4 сув модулида томчилар шаклида дисперсланди.

АН ва ДВБ орасида сополимерланиш реакциясини ва АН–ДВБ сополимерининг тузилишини схематик тарзда қуйидагича тасвирлаш мумкин:

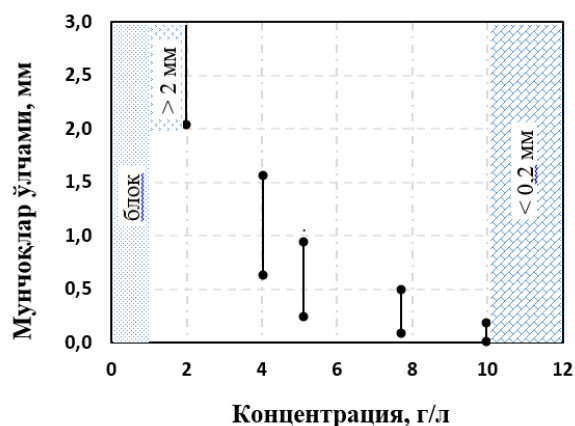


АН–МБА сополимери ҳам ўхшаш тузилишга эга, фақатгина тикувчи агентнинг фрагменти билан фарқланади.

Таъкидлаш жоизки, илмий адабиётларда юқори термик ва кимёвий барқарорликка эга АН–ДВБ сополимерлари ҳақида маълумотлар кўп учрайди. Аммо АН нинг МБА билан сополимерланиши деярли ўрганилмаган. Шу сабабли АН нинг МБА билан сополимерланиши кинетикаси ва унга турли омилларнинг таъсири АН нинг ДВБ билан сополимерланишига солиштирган ҳолда ўрганилди.

Аниқландики, сополимер унумининг реакция давомийлигига таъсири характери одатдаги гетерофазали полимерланиш реакцияларига мос келади. Конверсия даражаси 5–10 %га етганда полимерланиш тезлиги кескин ортади ва сополимер унуми 70–80 %ни ташкил этганда секинлашади. Суспензион полимерланишга хос бўлган ва диффузион жараёнлар билан боғлиқ бўлган кичик индукцион давр кузатилади. АН–МБА тизими учун инициатор бўйича реакция тартиби 0,62 га тенг, бу эса гетерофазали шароитлардаги радикал полимерланиш қонуниятларига мос келади. Умумий фаолланиш энергияси қиймати 65,65 кЖ/молга тенг.

Сополимер мунчоқларининг ўлчамини аралаштириш тезлигини ва химоя коллоиди – крахмал концентрациясини ўзгартириш орқали бошқардик. Аниқландики, айлантириш тезлиги 450–500 айлан/мин ва химоя коллоидининг концентрацияси 4 г/л га тенг бўлганда ўлчамлари 0,6–1,6 мм («А» серияли) сферик мунчоқлар олинади.

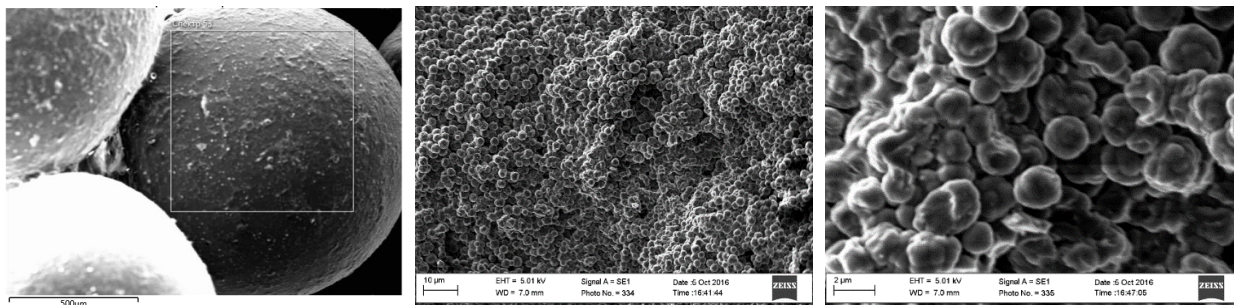


1-расм. Мунчоқлар ўлчамининг стабилизатор концентрациясига боғлиқлиги.

Таъкидлаш жоизки, интенсив аралаштириш таъсири остида бўлган мономерлар аралашмаси томчилари полимерланишнинг критик даврларида ёпишиш ва агрегацияланишга мойил бўлади. Бундай ҳолат олиндиган сополимернинг гранулометрик таркибига салбий таъсир кўрсатиши мумкин. Самарали химоя коллоиди сифатида сувда эрувчан крахмал ва ноионоген сирт фаол модда (СФМ)дан иборат янги композиция яратилди. Бундан ташқари химоя коллоидини қўллаш бўйича янги услуб таклиф этилдики, унинг моҳияти стабилизаторни реакция босқичлари хусусиятларидан келиб чиқиб қисмлаб қўшишдан иборат. Тажрибаларнинг кўрсатишича, янги стабилизатор тизими сополимерланишнинг дастлабки фазасида мустақил суюқ мономер томчиларининг коалесценцияланиш ва ёпишқоқ давр ёки «критик фаза»да

алохида мунчоқларнинг ёпишиб, агрегатланиш тенденциясини самарали бартараф этади.

Натижада акрилонитрилнинг янги надмолекуляр архитектурали сополимерлари олинди. Уларнинг электрон-микроскопия суратлари 2-расмда келтирилган.



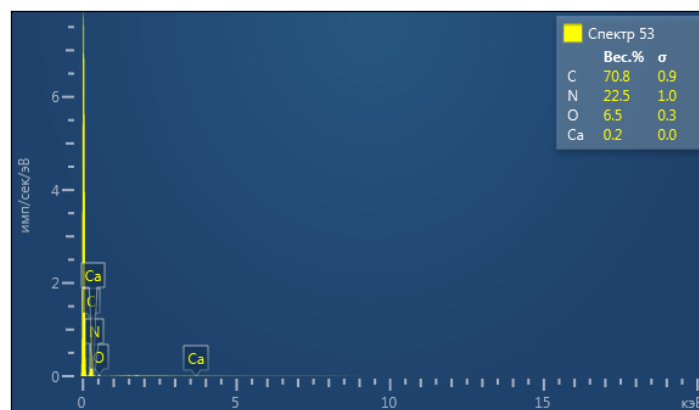
2-расм. АН–ДВБ сополимерининг сирти (а) ва ички қисмининг (б, в) СЭМ – суратлари.

2-расмдан кўриш мумкинки, сополимер бир-бири билан умумий девор билан ўзаро боғланган ва умумий мураккаб архитектурани ҳосил қилувчи нано-микроўлчамли заррачалардан иборат яхлит мунчоқлардан иборатдир.

Тахмин қилиш мумкинки, янги стабилизатор тизими ва химоя коллоидини қўллаш бўйича янги ёндошув синергик самара беради. Бундай ҳолатнинг эҳтимолий сабаби тикилган компакт глобулаларнинг шаклланишига олиб келадиган занжирларнинг циклланишидир. Бу глобулалар сиртида осилиб қолган қўшбоғлар мавжуд бўлиб, улар кейинги босқичларда глобулаларо тикилишларнинг ҳосил бўлишига ва полимер занжирлари орасида сийраклашган ҳудудларнинг пайдо бўлишига олиб келади.

3-расмда сополимернинг энергия-дисперсион спектри тасвирланган (тадқиқ этилган соҳа 4-расмда квадрат билан белгиланган).

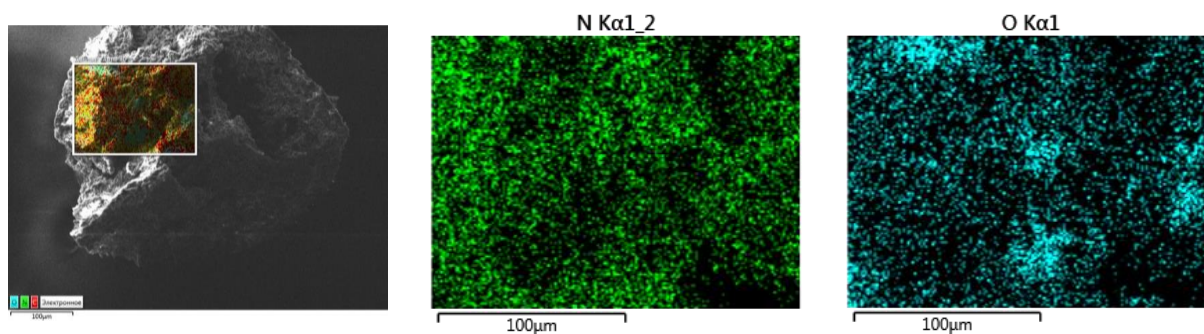
Микротаҳлил натижаларининг кўрсатишича, сополимернинг спектрида углерод ва азот элементларига тегишли бўлган чўққилар билан биргаликда кислород атомларига тегишли чўққи мавжуд. Бундай ҳолат юқори эҳтимол билан полимер занжирининг ўсиш босқичида макромолекулаларнинг ўзаро механик ўралиши орқали мураккаб тузилишли архитектуранинг ҳосил бўлишида крахмалнинг иштироки билан изоҳланади. Бундай тахминнинг билвосита исботи сифатида стабилизатор молекулаларининг сополимер таркибини турли эритувчиларнинг узоқ муддатли таъсири остида ҳам тарк этолмаганини келтириш мумкин.



3-расм. АН–ДВБ сополимери сиртининг энергия-дисперсион спектри.

Таъкидлаш жоизки, бир неча марта эритувчилар таъсири ва қуришидан сўнг сополимер мунчоқлари ўзининг дастлабки геометрик шакли ва юқори механик мустаҳкамлигини сақлаб қолади.

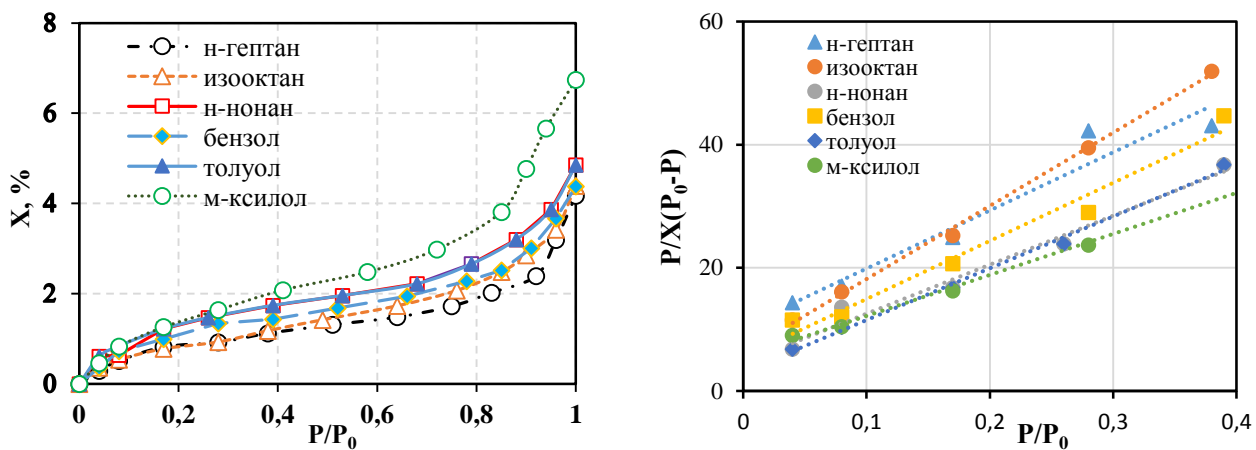
Стабилизатор тизими таркибига кирувчи кислород атомлари тарқалиш харитаси фазовий тузилишнинг ҳосил бўлишида стабилизаторнинг ҳам иштирок этишини исботлайди (4-расм).



4-расм. Сополимернинг кўндаланг кесими микросурати ва атомларнинг тарқалиш хариталари.

4-расмда келтирилган маълумотлардан кўриш мумкинки, кислород атомлари нафақат мунчоқнинг сиртида, балки унинг бутун ҳажми бўйлаб тарқалган. Кислород атомларининг бундай жойлашуви кислородтутган стабилизатор молекулалари мураккаб композицион тизим таркибига кирганлигидан далолат беради. Сополимер таркибида азотнинг миқдори (водородни ҳисобга олмаганда) $22,5 \pm 1,0$ масс.% ни, яъни назарий кўрсаткичнинг 80,4 % ини ташкил этади, чунки тоза полиакрилонитрилда бу кўрсаткич 28 масс. % га тенгдир.

Сополимерларнинг ғоваклигини сополимерланиш реакциясини ғовак ҳосил қилувчилар деб аталувчи инерт суюлтирувчилар иштирокида олиб бориш орқали бошқарилди.



5-расм. Турли инерт суюлтирувчилар иштирокида олинган АН–ДВБ сополимерининг сув бугини сорбциялаш изотермалари.

Ғовак ҳосил қилувчиларнинг вазифаси полимерланиш реакциясида бевосита иштирок этмай туриб, матрицанинг бутун ҳажми бўйлаб молекуляр ғовакликлар ҳосил қилишдан иборат. Ғовак ҳосил қилувчилар сифатида турли алифатик (гексан, гептан, октан) ва ароматик (бензол, толуол, ксилол) углеводородлардан фойдаланилди. Углеводородлар ҳаттоки интенсив аралаштириш режимида ҳам қаватлар ҳосил бўлгунга қадар қўшиб борилди ва уларнинг мономерлар аралашмаси массасининг 30 фоизидан ошмади.

Олинган сополимерларнинг фазовий тузилишини сифат ва миқдорий жиҳатдан баҳолаш мақсадида, сув буглари сорбцияси ўтказилди.

Сорбция изотермалари (5-расм) асосида сополимерларнинг ғоваклик кўрсаткичлари ҳисобланди, уларнинг натижалари 1-жадвалда келтирилган. Ҳисобларнинг кўрсатишича, сополимерларнинг умумий ғоваклар ҳажми (W_0) ғовак ҳосил қилувчининг молекуляр массаси алифатик ва ароматик углеводородлар гомологик қаторларига мос равишда ортиши билан ортиб боради, солиштирма сирт ($S_{\text{сол}}$) қиймати эса фақатгина ароматик углеводородлар гомологик қатор бўйича пропорционал ортади. Аммо бунда ғовакларнинг ўртача қиймати (r_k) бўйича аниқ бир қонуният кузатилмади.

1-жадвал

Турли суюлтирувчилар иштирокида олинган АН–ДВБ сополимерининг ғоваклик кўрсаткичлари

Суюлтирувчи	Солиштирма сирт, $S_{\text{сол}}$, м ² /г	Ғовакларнинг умумий ҳажми, W_0 , см ³ /г	Ғовакларнинг ўртача радиуси, r_k , Å
н-гептан	33,82	0,0417	24,66
изооктан	27,95	0,0439	31,41
н-нонан	41,79	0,0485	23,31
бензол	35,65	0,0438	24,57
толуол	40,38	0,0485	24,02
м-ксилол	43,66	0,0674	30,87

Таъкидлаш жоизки, фазовий структуранинг ғоваклиги инерт суюлтирувчининг миқдорига тўғри чизиқли боғлиқ бўлади. Жумладан,

реакцион аралашмада толуолнинг миқдори 10 ва 30 масс. % бўлганда $S_{\text{сол}}$ нинг қиймати мос равишда 9,2 дан 40,4 м²/г гача, W_0 нинг қиймати 0,017 дан 0,048 см³/г гача ошади.

Макромолекулалар ўртасида кўприк ҳосил қилиш вазифасини бажарувчи тикувчи агент тўрланган полимерларни олиш жараёнига сезиларли таъсир кўрсатади. Тикувчи агентнинг роли айниқса бир вақтнинг ўзида қаттиқлик ва эластикликнинг уйғунлигини, эримаслик ва молекуляр ғоваклик хусусиятларини ўзида жамлаган мослашувчан структурани шакллантиришда намоён бўлади.

Тикувчи агентларнинг тузилиш хусусиятларига таъсири синтез қилинган АН–МБА ва АН–ДВБ сополимерларининг ДМФА (ПАН учун θ – эритувчи)да бўкувчанлигини ўрганиш орқали тадқиқ этилди. Тикувчи агент миқдорининг ўзгариши сополимерларнинг θ – эритувчида бўқиш хусусиятларига бевосита таъсир кўрсатиши кўрсатиб берилди. Реакцион аралашмада тикувчи агент масса улушининг ортиши макромолекулалар занжирида тикилишлар сонининг ортишига ва пировардида полимернинг ДМФАдаги бўқиш константаси қийматининг камайишига олиб келади.

2–жадвал

АН–ДВБ сополимери занжир кўрсаткичларининг тикувчи агент миқдorigа боғлиқлиги

[ДВБ], масс. %	ρ , г/см ³	q_{2m}	M_c	$n_c \cdot 10^3$	$N_c \cdot 10^{-21}$	$\nu_c \cdot 10^4$	\bar{V}_c
1,88	1,040	1,52	500	2,08	6,26	1,040	0,52
3,70	1,031	1,46	470	2,19	6,59	1,095	0,54
7,14	1,019	1,33	400	2,55	7,83	1,300	0,65
10,34	1,009	1,21	347	2,90	9,05	1,460	0,73
13,33	0,980	1,10	295	3,22	9,69	1,610	0,80

Тикувчи агент миқдорининг ошиши тикилган сополимернинг ДМФАда бўқиш константасининг ва фаол занжир молекуляр массасининг (M_c) камайишига, ҳажм бирлигида фаол занжирлар концентрацияси (n_c) ва намунада фаол занжирлар моллар сони (ν_c)нинг ортишига олиб келади.

“Акрилонитрил асосида белгиланган тузилишли функционал фаол полимерларнинг йўналтирилган синтези кинетик хусусиятлари” деб номланган **тўртинчи бобида** акрилонитрилнинг тикилган сополимерларини турли модификаторлар таъсирида кимёвий ўзгартириш натижалари келтирилган.

Акрилонитрил таркибида функционал фаол – CN-гурухининг мавжудлиги унинг асосида берилган тузилиш ва физик-кимёвий хоссаларга эга комплекс ҳосил қилувчи катион- ва анионалмашинувчи донатор сорбентлар олиш учун илмий-амалий негизни яратади.

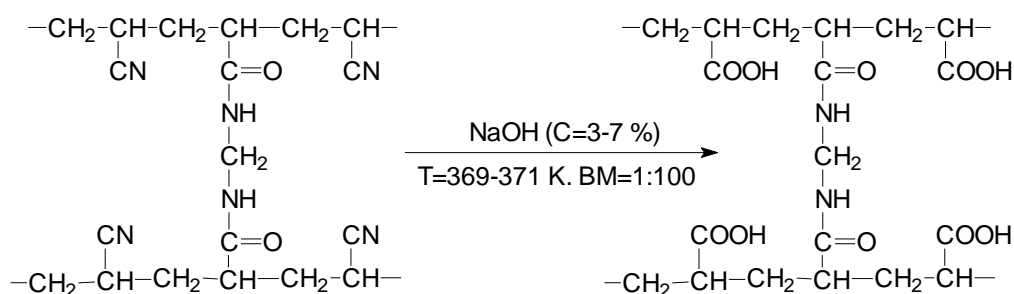
АН–ДВБ сополимеридан фарқли ўлароқ АН–МБА сополимери шу пайтгача асос матрица сифатида қўлланилмаган. Бунинг сабаби, афтидан, тикувчи агент таркибида кислотали ва ишқорий муҳитларга чидамсизроқ бўлган амид боғининг борлидир. Фикримизча, бу каби камчиликларни

полимераналогик ўзгаришларни амид боғини узилишига йўл қўймайдиган юмшоқ шароитларда олиб бориш билан бартараф этиш мумкин.

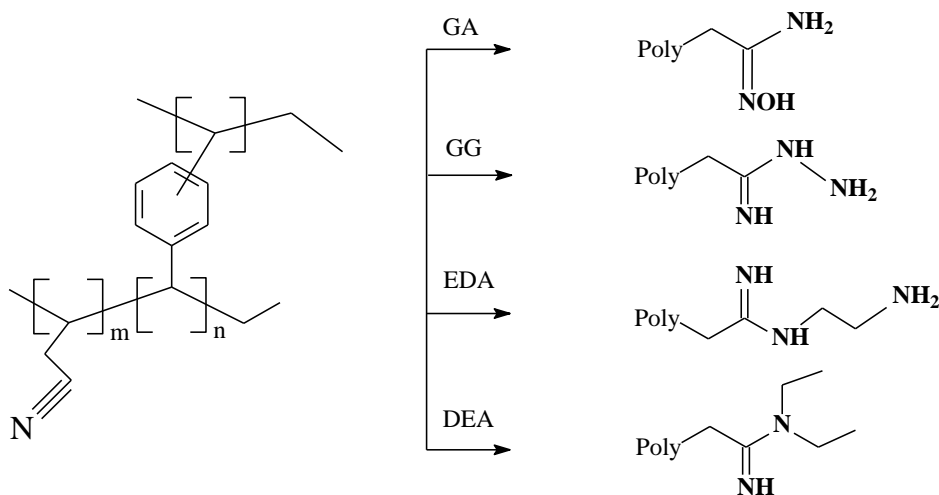
3-7 масс. %ли NaOH иштирокида АН–МБА сополимерининг ишқорий гидролизи орқали юқори мустаҳкамликка эга бўлган карбоксил катионитлар олиш мумкинлиги кўрсатиб берилди.

Гидролиз реакциясининг бориши ва катионитларнинг статик алмашинув сиғими (САС) қиймати турли омиллар (ишқор концентрацияси, реакция ҳарорати ва давомийлиги, сув модули)га боғлиқ ҳолда бошқарилди. Реакцион аралашмада ишқор концентрацияси ва гидролиз давомийлигининг ошиши билан катионитларнинг САСнинг ошиши кўрсатилди. Бунда мунчоқларнинг геометрик шакли ва механик мустаҳкамлиги (85 %) амалий жиҳатдан тўлиқ сақланиб қолинади, полимерланиш босқичида шаклланган полимернинг ғовак ва фазовий тузилиши эса деярли ўзгаришсиз қолади. Катионитларнинг САС ғовак ҳосил қилувчининг миқдори 10 дан 30 масс. % гача ошганда 2,1 дан 5,0 мг/экв-г гача ортади.

NaOHнинг 0,1 Н ли эритмаси билан потенциометрик титрлаш натижалари кучсиз кислотали функционал гуруҳларнинг ҳосил бўлганини кўрсатди. Потенциометрик титрлаш эгри чизикларидан Гендерсон-Гессельбах тенгламаси ёрдамида фаол гуруҳларнинг сезиларли диссоциланиш константалари (pK_{α}) аниқланди. Уларнинг қиймати КБ–Мп–1 ва КБ–Дп–1 катионитлари учун мос равишда 5,95 ва 6,48 га тенг. ИҚ-спектроскопик таҳлил натижалари янги функционал гуруҳлар учун характерли бўлган ютилиш соҳаларининг пайдо бўлганини исботлади. Жумладан, КБ–Мп–1 катионитининг ИҚ-спектрида 2244 см^{-1} соҳада – CN-гуруҳни тавсифловчи ютилиш чизигининг йўқолгани кузатилди. 3280 см^{-1} соҳада NH-гуруҳнинг валент тебранишларига тааллуқли кенг чизик мавжуд. 1680-1500 см^{-1} оралиқда иккита чизик, афтидан асосий занжир ва кўприк ҳосил қилувчининг NH-гуруҳларининг тебранишларига тааллуқли амид I (1673 см^{-1}) ва амид II (1526 см^{-1}) чизиклари кузатилди. Ушбу маълумотларга асосланиб, АН–ДВБ сополимерининг гидролизланиш жараёнини схематик равишда қуйидагича тасвирласа бўлади:



Анионалмашинувчи сорбентлар сополимерларнинг – CN-гуруҳларини турли аминлар: гидроксиламин (ГА), гидразин (ГГ), диэтиламин (ДЭА) ва этилендиамин (ЭДА) таъсирида аминлаш орқали олинди. Аминлаш жараёнини схематик равишда қуйидагича тасвирласа бўлади:



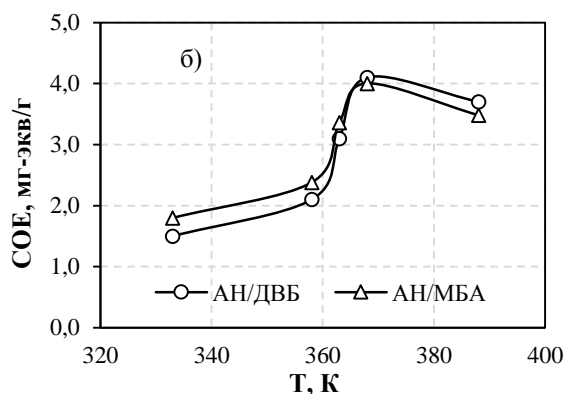
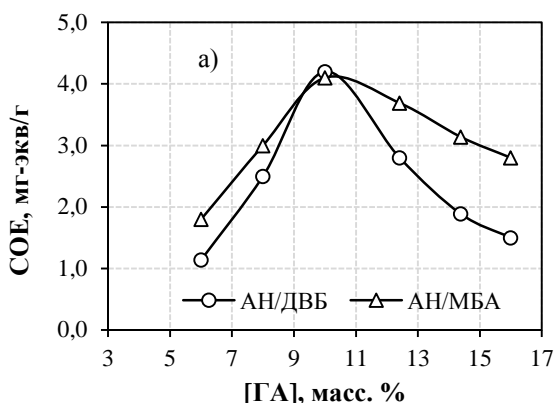
ГА, ГГ ва ДЭА иштирокидаги кимёвий модификацияни сувли эритмаларда олиб борилди. АН–МБА ва АН–ДВБ сополимерларини аминлаш жараёнини тезлаштириш мақсадида, уни 5 % ДМФА иштирокида олиб борилди. ДМФА мунчоқларнинг қисман бўқишини таъминлаб, молекулалараро бўшлиқларга кириб бориш муаммосини енгиллаштиради.

Таъкидлаш жоизки, аминларнинг сувли эритмалари ишқорий муҳитга эга. Шу боис нитрил гуруҳларнинг аминолизидида амин гуруҳлар билан биргаликда карбоксил гуруҳлари ҳам ҳосил бўлади. Шу сабабли олинган полимерлар полиамфолит ҳисобланади.

Гидролиз давомида параллел равишда кузатиладиган жараёнларни бартараф этиш ва амин гуруҳларининг парчаланишини олдини олиш мақсадида, кимёвий модификация янги шароитларда – кучсиз кислотали муҳитда $\text{pH}=5,5-6,5$ оралиғида олиб борилди.

Модификациялаш реакцияси шароитлари (модификацияловчи агентнинг концентрацияси, ҳарорат ва реакция давомиёлиги, муҳит рН)ни ўзгартириш орқали сополимернинг физик-кимёвий хоссалари ва функционал гуруҳлари концентрациясини бошқариш имконияти кўрсатиб берилди. Бунда гидроксилламинлаш реакциясини енгиллаштириш мақсадида, “қуйи концентрацияли ишқорий гидролизлаш реакциясини ингибирлаш эффектидан” фойдаланилди, яъни дастлаб нитрил гуруҳлари 1 н ли ишқор эритмасида 2-3 минут давомида фаоллаштирилди.

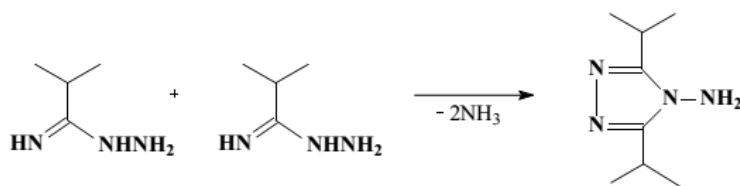
Аниқландики, гидроксилламинлашда анионитнинг САС қиймати аминнинг концентрациясига тўғри пропорционал равишда ошиб боради ва максимумга (4,2 мг-экв/г) концентрация 10 масс. %да эришади, сўнгра пасая бошлайди ва $[\text{ГА}]=16$ масс. % бўлганда АН–МБА ва АН–ДВБ сополимерлари учун мос равишда 2,7 ва 1,5 мг-экв/г га тенг бўлади. Бундай ҳолат бир бири билан рақобатда бўлган ва амидоксим ва гидроксам гуруҳларининг ҳосил бўлиши билан кечадиган реакцияларнинг мавжудлиги билан изоҳланади (ба-расм).



б-расм. АН–ДВБ (1) ва АН–МБА (2) асосидаги анионитлар САСнинг ГА концентрацияси (а) ва реакция ҳароратига (б) боғлиқлиги эгри чизиқлари. $BM = 1:100$, $[GA] = 10$ масс. %.

Кўрсатилдики, САСнинг энг юқори қийматига ҳарорат 368 К, реакция давомийлиги 5 соат ва $pH=6,5$ бўлганда эришилади (бб-расм). Афтидан, бу рақобатдаги реакциялар кечиши сабабли ҳосил бўладиган амидоксим ва гидроксам гуруҳлари нисбатининг ўзгариши билан изоҳланади.

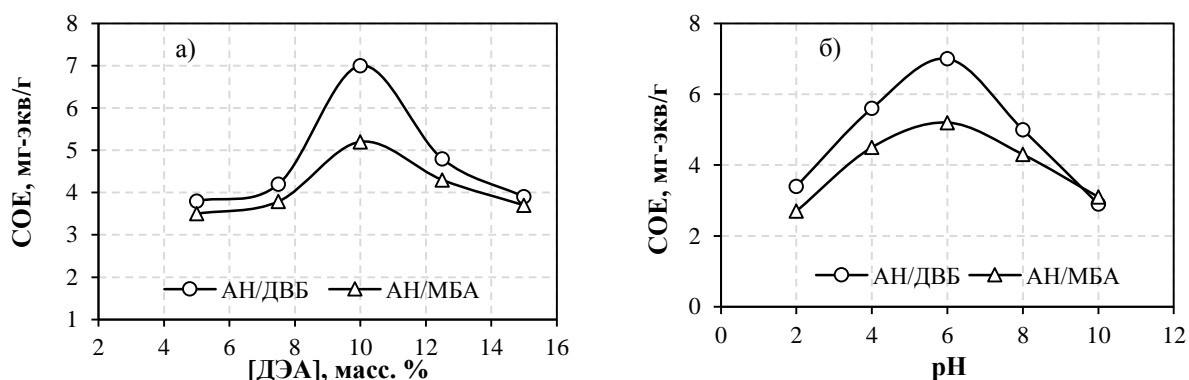
ГГ билан аминлашда анионит САСнинг реакция муҳитда амин концентрациясининг ошиши билан монотон ўсиши кузатилади. Аниқландики, гидразиннинг концентрацияси 30 масс. %га тенг бўлганда анионит САСнинг энг юқори кўрсаткичи ҳарорат 368 К ва реакция давомийлиги 5 соатда эришилади. Гидразинлаш реакциясининг ўзига хос хусусияти шундаки, амидин боғлар билан биргаликда молекуляр циклланиш реакциялари ва молекулалараро кимёвий боғларнинг пайдо бўлиши натижасида қўшимча тикилишлар кузатилади. Жумладан, ДМФА иштирокида полимер занжирларнинг 4-амино-1,2,4-триазол халқаларини ҳосил қилиб, қўшимча тикилиши юз беради:



Гидразиннинг бу хусусиятини, жумладан, таркибида амид гуруҳларининг қисман бузилиши сабабли АН–ДВБ сополимерига нисбатан сезиларли концентрацияли ишқор таъсирига бардошлиги пастроқ бўлган АН–МБА сополимери асосида полиамфолит олишда қўлласа бўлади. Аниқландики, АН–МБА сополимерини дастлаб ГГ билан ишлов бериб, сўнгра гидролизлаганда унинг 0,1 Н NaOH бўйича САС 4,29 мг-экв/г га етади, бунда унинг дастлабки механик мустаҳкамлиги (98 %) сақланиб қолинади.

Таъкидлаш жоизки, сополимерларни дастлабки фаоллаштирмасдан ДЭА билан аминлашда анионитларнинг САС 0,3-0,5 мг-экв/г дан ошмайди. Шу сабабли – CN-гуруҳини амидин гуруҳига айланиш даражасини ошириш мақсадида, сополимерлар дастлаб ГА билан ишлов берилди ва сўнгра ДЭА билан аминлаш реакцияси олиб борилди. Ушбу ҳолатда ГА катализатор

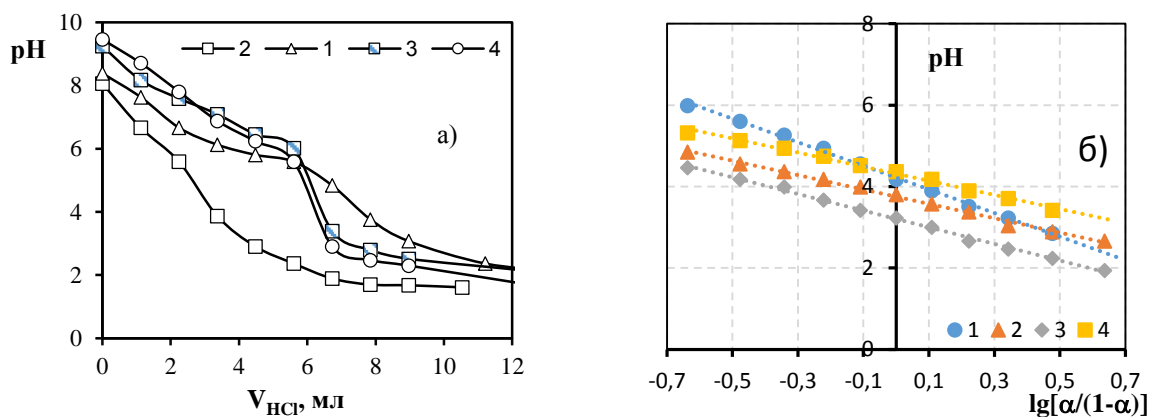
вазифасини ўтайди, уни эса реакциядан сўнг FeCl_3 нинг сувли эритмаси билан сифат реакцияси орқали аниқлаш мумкин. Бу йўл билан олинган анионитларнинг САС АН3–Мп–1 ва АН3–Дп–1 анионитлари учун мос равишда 5,2 ва 7,0 мг-экв/г га тенг бўлди.



7-расм. АН–ДВБ (1) ва АН–МБА (2) асосидаги анионитлар САС нинг [ДЭА] га (а) ва муҳит рН га (б) боғлиқлик эгри чизиқлари. ВМ = 1:100, Т=393 К.

Тажрибаларнинг кўрсатишича, ДЭА ишрокида аминлашнинг энг қулай шароити реакцияни [ДЭА]=10 масс. % ва рН=6 да олиб боришдир (7 а,б-расм).

Ноёб металл ионлариги нисбатан специфик сорбцион хусусиятларга эга ҳалқали структураларни ҳосил қилиш ва сув таъсирида юзага келадиган гидролизнинг олдини олиш мақсадида, сополимерларнинг ЭДА билан аминлаш реакциялари концентранган сульфат кислотаси (олеум) муҳитида олиб борилди.



8-расм. АН1–Дп–1 (1), АН2–Дп–1 (2), АН3–Дп–1 (3) ва АН4–Дп–1 (4) анионитларини потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари.

ЭДА билан аминлашдан олдин – CN-гуруҳларни фаоллаштириш ГАнинг 2-3 масс. % ли эритмаси билан олиб борилди. САСнинг максимал қиймати (6,0 мг-экв/г) [ЭДА]=75,0 масс. %, реакция давомийлиги 18 соат ва 393 К да эришилди.

Олинган анионитларнинг физик-кимёвий хоссалари ИҚ-спектроскопик таҳлил ва потенциометрик титрлаш билан тадқиқ этилди (6 а,б-расм). Олинган натижалар нисбатан кучсиз диссоциланган амин гуруҳларининг ҳосил бўлганлигини таъкидлашга имкон беради.

“Янги донадор ионитларнинг сорбцион хоссаларини тадқиқ этиш ва уларни қўллаш соҳаларини баҳолаш” деб номланган бешинчи бобда олинган ионитларни қўллаш соҳаларини аниқлаш мақсадида, уларнинг физик-кимёвий ва сорбцион хусусиятларини тадқиқ этиш натижалари келтирилган

Синтез қилинган янги тузилиш архитектурасига эга донадор ионитларнинг физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссалари стандарт усулларда тадқиқ этилди. Сорбентларнинг кимёвий барқарорлиги HCl, NaOH, HClO₄ 5 %ли сувли эритмаларида 48 соат давомида турли ҳароратларда синалди. Аниқландики, агрессив муҳитлар таъсирига бардошлиги жиҳатдан катионитлар устунлик қилади. Жумладан, 5 %ли HCl таъсирида катионитларнинг САС амалий жиҳатдан ўзгармайди, анионитлар эса муҳитнинг агрессивлик даражасига мос равишда 5-38 %гача САС қийматини йўқотади.

Полимерларнинг термик барқарорлиги термогравиметрик ва дифференциал-термик таҳлил усулида 298-773 К ҳарорат оралиғида ўрганилди. Аниқландики, намуналарнинг 298-423 К ҳарорат оралиғидаги масса йўқотишлари ўртача 5-15 %ни ташкил этади ва бу ҳолат полимердан гигроскопик ва кристаллизацион сувнинг йўқолиши билан изоҳланади. 473-673 К ҳарорат оралиғида ички молекуляр циклланишнинг (айниқса – CN-гуруҳи тутган дастлабки полимерларда) пайдо бўлиши ҳамда дастлабки полимерлар ва улар асосидаги анионитлар таркибидан маълум миқдордаги NH₃, HCN нинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ иссиқлик ажралиши кузатилади. Катионитларни 573-673 К ҳароратгача қиздирилганда интенсив экзоэффект кузатилади, бу эса, афтидан, занжирдаги қўшни карбоксил гуруҳларнинг конденсацияланиш реакцияси оқибатида сувнинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ.

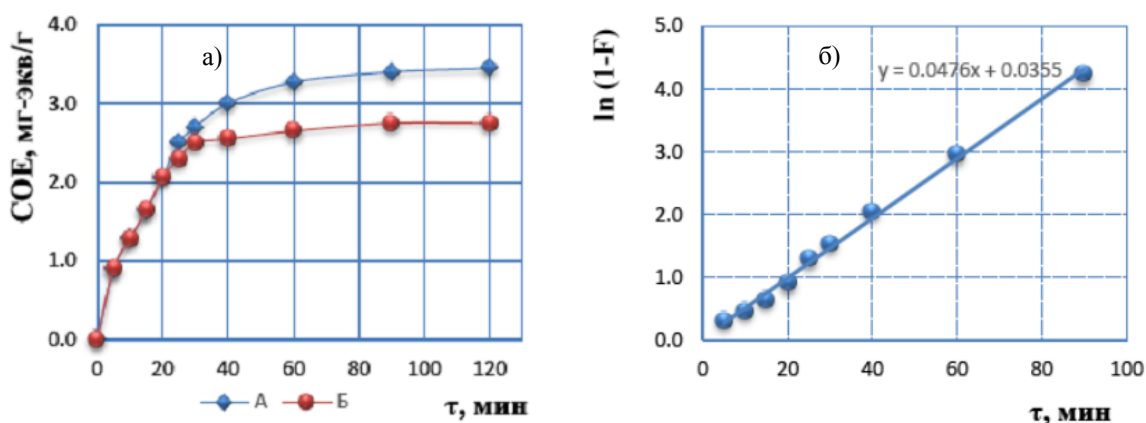
Янги ионитларни қўллаш мумкин бўлган соҳаларни аниқлаш мақсадида, уларнинг металл ионларини дастлабки концентрацияси 10⁻⁸ г/л бўлган модел эритмалардан рН=5-6 муҳитда сорбция қилиши ўрганилди. Аниқландики, айрим янги сорбентлар d-металлар ионларига нисбатан селективдир. Жумладан, АН1–Дп–1 анионити Pd²⁺-ионларини 100 % сорбциялайди. АН4–Дп–1 анионити Pd²⁺ ва Ag⁺ ионларини тўлиқ сорбциялайди. АН1–Мп–1 анионити Co²⁺ ионларига нисбатан селектив ва уни 100 % сорбциялайди.

Маълумки, сорбция механизми, боғлар табиати ва танловчанликнинг умумий назариясини қуришда янги комплекситларда ионлар сорбцияси жараёнини тадқиқ этиш муҳим аҳамиятга эга. Кинетик ва термодинамик тадқиқотлар, шунингдек математик моделлаштириш учун модел тизимларнинг бири сифатида мунчоқлари ўлчами 0,4 мм бўлган АН2–Дп–1 ионитининг –ОН шакли ва CuSO₄ нинг 0,05 М сувли эритмаси танланди. Эритманинг ион кучи 0,1 Н NaCl эритмасини қўшиш орқали доимий бир хил қийматда (μ=0,1) ушлаб турилди, бунда эритма ҳажмининг ионит массасига нисбати 200:1 бўлди.

Комплекс ҳосил қилиш жараёнига турли омилларнинг таъсири ўрганилди. Мис ионларининг комплекситда сорбцияланиш жараёни мураккаб механизм бўйича бориши аниқланди. Сорбциянинг бошланғич босқичида

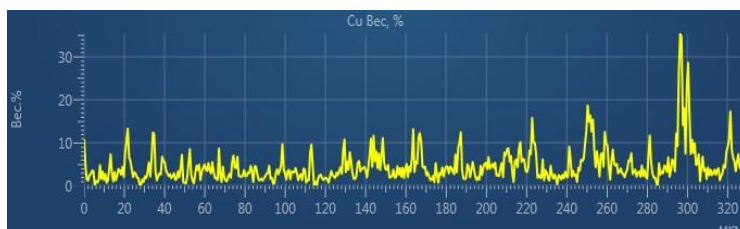
мунчоқлар сиртида интенсив комплекс ҳосил бўлиш жараёни кузатилади. Сиртнинг мис ионлари билан тўлиб бориши билан ионларнинг мунчоқнинг ичига диффузияси энг секин борадиган босқичга айланади, чунки анионитнинг доннан потенциали катионларнинг анионит фазасига ўтишига тўсқинлик қила бошлайди.

Аниқландики, реакция аралашмани аралаштириш сорбция тезлигига иккинчи босқичдагина таъсир ўтказди, бу эса жараён кинетикаси ташқи диффузион характер касб эта бошлаётганидан дарак беради (9а-расм). Бундай тахмин қатламли механизм бўйича борадиган диффузия жараёнида кузатиладиган $\ln(1-F)$ нинг τ га боғлиқлигининг тўғри чизикли характери билан исботланади (7б-расм). Диффузиянинг қатламли механизмдан келиб чиқиб ҳисобланган қиймати $7,72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{см}$ ни ташкил этди. Унинг бундай юқори қиймати, афтидан, комплекситнинг юқори ғоваклиги билан изоҳланади.



9-расм. Аралаштиришнинг сорбцияланишга таъсири (а) ва мис ионлари сорбциясининг $\ln(1-F) - \tau$ (б) кўринишидаги боғлиқлиги.

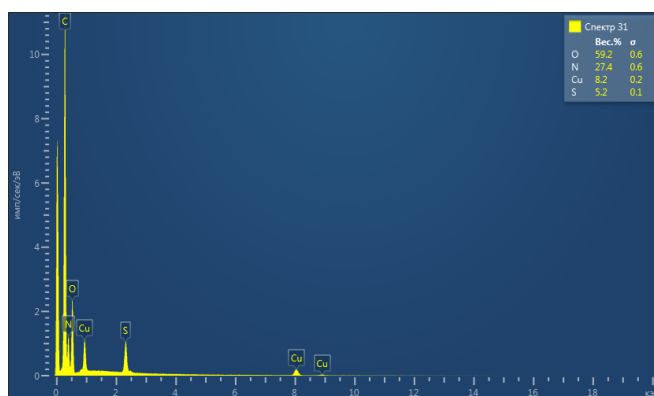
Металл ионларининг “марказ – сирт” профил чизиғи бўйлаб тарқалиш характерини тадқиқ қилиш шуни кўрсатдики, комплекс ҳосил қилиш мунчоқнинг деярли бутун ҳажми бўйича боради. Профил чизиғи бўйлаб мис ионларининг тарқалиши сиртга яқин ҳудудда кўпроқ бўлади, бу эса анионитнинг сиртида функционал гуруҳлар концентрациясининг юқорилиги ва мис ионлари учун эркинлик даражасининг кўплиги билан изоҳланади (10-расм).



10-расм. Сорбцияланган мис ионларининг “маркази – сирт” профил чизиғи бўйлаб тарқалиш эгри чизиғи.

Мис ионларининг деярли текис тақсимланиши амин гуруҳлари ҳосил жараёнининг, яъни модификацияланиш реакциясининг юқори тугалланиш

даражасидан далолат беради. Бундан ташқари бу ҳолат янги анионит амалий жиҳатдан мис ионларининг бутун ҳажм бўйлаб ютилишига имкон яратади.



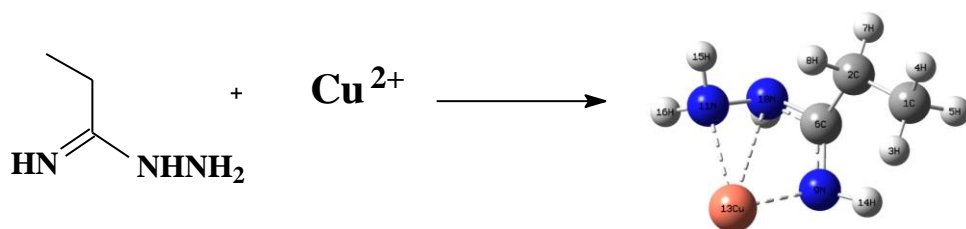
11-расм. Cu^{2+} – АН2–Дп–1 комплексининг энергия-дисперсион спектри.

Энергия-дисперсион спектра (11–расмда) олтингугурт атомига тегишли бўлган чўққининг борлиги мис ионлари ва анионитнинг гидразидин гуруҳлари кўринишидаги лигандлари орасида мураккаб комплексларнинг ҳосил бўлганлигидан ҳамда унинг таркибига сульфат-ионлари ҳам киришидан далолат беради. Ҳосил бўлган металл-полимер комплексини шартли равишда умумий ҳолда $[\text{Cu}(\overline{RL})_n]\text{SO}_4$ кўринишида тасвирлаш мумкин.

Комплекс ҳосил бўлиш механизми ва константасини ўрганиш мақсадида Бьеррум усули бўйича тадқиқотлар ўтказилди. Аниқландики, $\bar{n} > 2$, яъни битта мис иони ионитнинг тўрттагача функционал гуруҳини координациялайди. Бунда уч, тўрт ва беш аъзоли ички комплексли бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин. Ионитнинг диссоциланиш константасининг қийматини (5,40) инобатга олиб, комплекснинг барқарорлик константаси қиймати ҳисобланди ($K_n = 7,21$). Барқарорлик константаси қийматининг юқорилиги ионитларнинг мис (II) ионларига нисбатан юқори селективлигидан далолат беради. Концентрация 0,005 Мдан кам бўлганда мис ионларининг тўлиқ (100 %) ютилиши ҳам комплекситнинг Cu^{2+} -ионларига нисбатан юқори мойиллигини исботлайди.

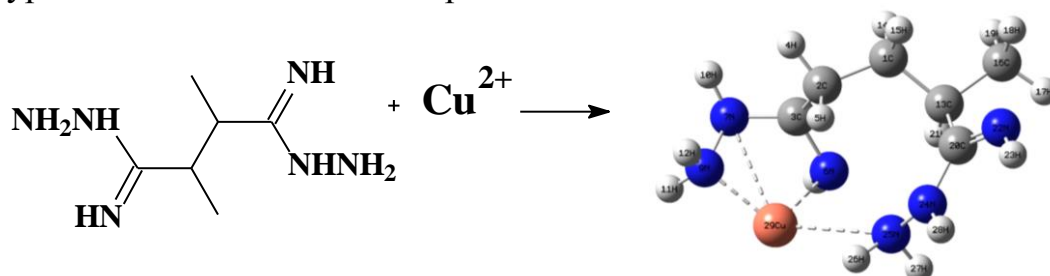
Таъкидлаш жоизки, молекуляр даражадаги сорбцияни жуда чуқур ўрганиш мушкул вазифадир. Аммо квант–кимёвий усуллар ёрдамида мис ионларини комплексит матрицага боғланиш жараёнини ойдинлаштириш, яъни ҳосил бўлган комплексларнинг структуравий ва энергетик кўрсаткичларини аниқлаш мумкин.

OpenMX3.7 дастурлар пакетини қўллаган ҳолда *GGA-PBE* функционали доирасида макрозанжирларнинг асосий фрагментлари иштирокида ҳосил бўлган комплексларнинг энергетик ва структуравий кўрсаткичлари ҳисобланди. Эҳтимоллиги юқорироқ бўлган реакция бу мис ионининг макрозанжирнинг элементар фрагменти билан қуйидаги схема бўйича реакциясидир:

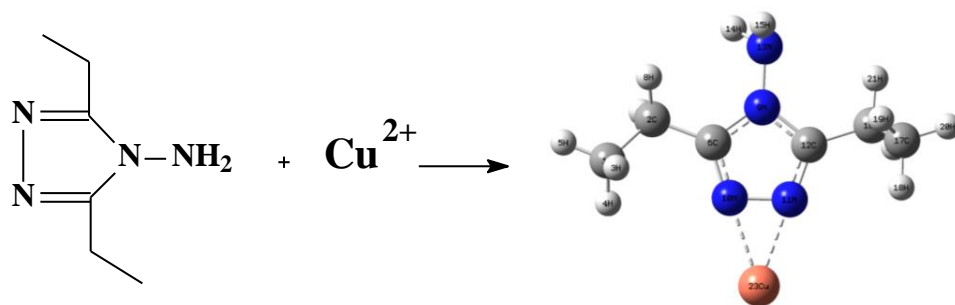


Ҳисобларнинг кўрсатишича, мис ионлари устун равишда имин (9N) ва бирламчи амин гуруҳи (11N) азот атомлари билан бирикади. Уларнинг боғ узунликлари мос равишда 1,954 и 2,293 Å га тенгдир. Учинчи азот атоми 9N, 11N атомларга нисбатан кучсизроқдир. Буни Cu – 10N боғ тасдиқлайди, унинг узунлиги 2,888 Å га тенг. Бунда имин гуруҳи электрон зичлигининг қайта тақсимланиши юз беради. Ҳосил бўлган комплекс анчагина мустаҳкам – таъсирлашув энергияси 869,834 мэВ ни ташкил этади.

Иккита элементар фрагмент иштирокидаги реакция ҳолатида янада мустаҳкамроқ ($E_{\text{сopб}}=1676,462$ мэВ) структура ҳосил бўладики, унда мис иони тўрттагача азот атомини координациялайди:



Ушбу комплекда мис иони 1,935 ва 1,941 Å масофада 6N и 9N га яқинроқ жойлашган. Узоқроқда жойлашган 7N и 25N атомларигача масофа мос равишда 2,632 ва 2,596 Å дан иборат. Қўшимча боғларнинг тугунларида ҳосил бўлган мувозанатдаги комплекс структураси унчалик мустаҳкам эмас:



Мис ионларининг циклик фрагментга боғланиш энергияси 160,223 мэВ га тенг. Сорбциялаш энергиясининг олдинги тизимларга нисбатан камайиши, кўринишидан, стерик омил билан боғлиқ бўлиб, у энергетик жиҳатдан қулай ва барқарор структураларнинг ҳосил бўлишиги имко бермайди. Ўрганилаётган комплекда электрон орбиталларнинг қайта тақсимоти билан вақтда янги кучайган тизимнинг ҳосил бўлиши кузатилади. Мувоzanатли тизимда мис иони 10N ва 11N атомлари иштирокида уч аъзоли цикл ҳосил қиладики, бу азот атомлари билан мис иони орасидаги масофа мос равишда 2,167 ва 2,106 Å ни ташкил этади.

Эътиборлиси шундаки, барча кўриб чиқилган тизимларда кўп координацион структуралар азот атомининг жуфтлашмаган электрон жуфти ва металнинг эркин d-орбиталлари орасида ҳосил бўлган.

Ўрганилаётган сорбент рН нинг анча кенг оралиғида мис (II) ионларини ютади. Ҳаттоки рН=2 да, яъни кучли кислотали муҳитда Cu^{2+} ионлари бўйича САС 1,3 мг-экв/г га тенг бўлади (0,1 н ли НСl бўйича САС=2,83 мг-экв/г). Эритма рНи 4,6 гача ошириш металл иони бўйича САСнинг қийматини 2,53 мг-экв/г гача ошишига олиб келади.

Термодинамик функциялар мувозанат константасининг ҳароратга боғлиқлиги $\Delta G = -RT \ln K$ дан аниқланди. Термодинамик функциялар ΔG , ΔH ва ΔS нинг қийматлари 3-жадвалда келтирилган бўлиб, унда сорбциянинг мувозанат константаси қиймати сезиларли даражада юқорилиги кўринади ва бу АН2–Дп–1 анионитининг Cu^{2+} ионларини сорбциялаш жараёнининг селективлигидан далолат беради.

3-жадвал

Модел эритмалардан мис ионларини сорбциялашда термодинамик функцияларнинг ўзгариши

T, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^3$	K, л/г	ΔG , Дж/г	ΔS , Дж/г·град	ΔH , Дж/моль
293	2,44	237	-5832,44	0,97	-6116,80
298	2,00	185	-5624,09	1,65	
303	1,36	128	-5308,36	2,69	

АН2–Дп–1 анионитининг Cu^{2+} ионларини сорбциялаш жараёни эркин энергия ва энтальпиянинг камайиши, тизим энтропиясининг ошиши билан боради.

Хелат структураларни ҳосил қилиш қобилятининг мавжудлиги боис янги ионитлар органик бирикмаларга нисбатан сорбцион хусусиятларни намоён қилади. Жумладан, топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.) ўсимлигининг 0,7 %ли сувли экстрактдан органик (қаҳрабо, вино, олма ва лимон) кислоталарнинг молекуляр сорбцияси жараёнида КБ–Дп–1 катионити нафақат органик кислоталарнинг протонлашган шаклларини, балки уларнинг туз шаклларини ҳам тўлиқ сорбциялаши аниқланди.

Ишлаб чиқилган экологик хавфсиз донадор КБ–Дп–1 катионити “Навоийазот” АЖ корхоналарида сувларни тайёрлаш жараёнига татбиқ этилди. Янги катионит қўлланилганда регенерация учун ишлатиладиган 3 %ли H_2SO_4 сарфи камайиб, импорт қилинадиган КУ-2-8 катионитига нисбатан 33,7-35,1 %ни ташкил этди, яъни стандартга нисбатан 2,3-2,4 марта кам сарфланади. Сув 0,5-2,5 мг-экв/л қолдиқ қаттиқликкача филтрланганда, унинг ҳақиқий иш сиғими сувнинг 4150 г-экв/м³га тенг бўлади.

ХУЛОСА

1. Акрилонитрилнинг дивинилбензол ва N,N'-метилен-бис-акриламид билан суспензион сополимерланишини бошқариш орқали хоссалари олдиндан белгиланган янги полимерлар матрицалари синтез қилинди. Илк бор аниқланган акрилонитрилнинг N,N'-метилен-бис-акриламид билан

суспензион сополимерланишининг кинетик кўрсаткичлари ва асосий омиллари полимер матричасининг тузилиш-морфологик ва физик-кимёвий хоссаларини белгилайди.

2. Сувда эрувчан крахмал ва ОП–10 дан иборат янги стабилизатор тизими ишлаб чиқилди, қайсики 450-500 айл/мин айланиш тезлиги таъсиридаги микроэмульсия томчилари ва ҳосил бўлаётган заррачаларни ёпишишдан самарали сақлайди ва заррачалар ўлчами 0,6-1,6 мм ва механик мустаҳкамлиги 98 %дан юқори бўлган сополимерлар олишга имкон беради.

3. Сув буғлари сорбцияси ва электрон-микроскопик усулда аниқландики, инерт суюлтирувчининг табиати ва миқдори акрилонитрилнинг тикилган сополимерларининг морфологияси ва фазовий тузилишига таъсир этади. Сополимернинг ғоваклиги (W_0) ғовак қилувчининг молекуляр массаси ва миқдори ошиши билан ошади. Реакцион аралашмаган 10 ва 30 масс. % толуол кўшилганда мос равишда $S_{уд}$ 9,2 – 40,4 м²/г ни, W_0 0,017 – 0,048 см³/г ташкил этади.

4. Акрилонитрилнинг тикилган сополимерларини ишқорий гидролизлаш ва аминлаш усуллари орқали кимёвий модификациялашнинг янги шароитлари ишлаб чиқилди ва кучсиз кислотали катионитлар ва қуйи асосли донатор анионитлар олинди. Илк бор АН–МБА сополимерини гидразин билан қўшимча тикиш орқали МБАнинг амид боғларини сақлаб қолиш ва САСи 3,84 мг-экв/г ва механик мустаҳкамлиги 98 % бўлган полиамфолит олиш мумкинлиги кўрсатиб берилди. АН–МБАнинг аминолизида МБАнинг фаоллаштириш роли аниқланди. АН–ДВБ сополимерини диэтиламин ва этилендиамин иштирокида аминланганда гидроксилламин ва гидроксилламинлашда қисман гидролизлаш каталитик таъсир кўрсатади.

5. Аниқландики, янги ионитлар d–металл ионларини ҳаттоки паст концентрацияли эритмалардан ҳам селектив сорбциялайди. Ионларнинг дастлабки концентрацияси 10⁻⁸ г/л га тенг бўлганда АН1–Дп–1 анионити Pd²⁺ ионларини, АН4–Дп–1 анионити Pd²⁺ ва Ag⁺ ионларини, АН1–Мп–1 анионити Co²⁺ ионларини тўлиқ (100 %) сорбциялайди. Синтез қилинган ионитлар нафақат ионалмашиниш ва комплекс ҳосил қилиш хоссаларига эга, балки молекуляр сорбциялаш қобилиятини ҳам намоён этади. Жумладан, КБ–ДП–1 катионити топинамбурнинг сувли экстрактидан органик кислоталарни самарали сорбциялайди.

6. Металл ионларининг ионитларда сорбциясининг кинетик ва термодинамик кўрсаткичлари тадқиқ этилди. Бьеррум усулида АН2–Дп–1 анионитининг CuSO₄ нинг суюлтирилган сувли эритмаларидан мис ионларини сорбциялаш механизми ва комплекс ҳосил бўлиш кўрсаткичлари топилди. Аниқландики, $\bar{n} > 2$ бўлганда битта мис иони анионитнинг 4 гача функционал гуруҳларини координациялайди. Ҳосил бўлган метал – полимер комплексининг умумий формуласини шартли равишда $[Cu(\overline{RL})_n]SO_4$ кўринишида ифодалаш мумкин. Сорбция жараёни тизим эркин энергиясининг камайиши, энтальпия ва энтропиянинг ошиши билан боради. Диффузия

коэффициенти $7,72 \cdot 10^{-4}$ см²/см га тенг бўлиб, унинг юқори қиймати эса ионит фаол марказларига боғланиш имкониятининг юқорилиги билан изоҳланади.

7. Замонавий компьютерда моделлаштириш усулларида мис (II) ионлари иштирокида ҳосил бўлган комплексларнинг энергиявий ва тузилиш кўрсаткичлари ҳисобланди. Мис (II) ионлари ва полимернинг функционал гуруҳлари орасида кўпкоординациялашган структураларнинг мавжудлиги азот атомларининг тақсимланмаган электрон жуфти ва металлнинг эркин d-орбиталлари иштирокидаги донор-акцептор боғларнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади.

8. Яратилган янги экологик тоза донатор КБ–Дп–1 катионити “Навоийазот” АЖда сувни юмшатиш жараёнида синовдан ўтказилди. Янги катионит қўлланилганда регенерация учун ишлатиладиган 3%ли H₂SO₄ сарфи камайиб, импорт қилинадиган КУ-2-8 катионитига нисбатан 33,7-35,1 %ни ташкил этади, яъни стандартга нисбатан 2,3-2,4 марта кам сарфланади.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.27.06.2017. FM/K/T.36.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ
СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

КАТТАЕВ НУРИТДИН ТУРАЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГРАНУЛИРОВАННЫХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ
АКРИЛОНИТРИЛА**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент – 2018

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за B2017.1.DSc/K12.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский) размещён на веб-странице Научного совета (www.polchemphys.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный консультант:	Бабаев Туйгун Мирзахмедович, доктор химических наук, профессор.
Официальные оппоненты:	Сидиков Абдужалол Сидикович, доктор химических наук, профессор. Рафиков Адхам Салимович, доктор химических наук, профессор. Арсланов Шарафутдин Султанович, доктор химических наук, профессор.
Ведущая организация:	Бухарский государственный университет

Защита диссертации состоится «27» июля 2018 г. в «10⁰⁰» часов на заседании разового научного совета на основе Научного совета DSc.27.06.2017.К/ФМ/Т.36.01 при Институте химии и физики полимеров по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7^б. Тел.: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров (зарегистрирован за №____). Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7^б. Тел.: (+99871) 241-85-94.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2018 года.
(протокол рассылки №____ от _____ 2018 года).

С.Ш. Рашидова,

Председатель научного совета по присуждению
учёной степени, д.х.н., профессор, академик АН РУз.

Н.Р. Вахидова,

Учёный секретарь научного совета по присуждению
учёной степени, д.х.н.

В.О. Кудышкин,

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире постепенно увеличивается потребность в ионообменных полимерных материалах, применяемых для обессоливания воды в медицине, фармацевтике, химической промышленности и в других отраслях, для извлечения из сточных вод и технологических растворов ионов различных цветных металлов таких как уран, рений, молибден, золото, серебро в металлургии. Благодаря экологической безопасности, низкой себестоимости, удобством в использовании и возможности к многократной регенерации ионообменные материалы занимают достойное место в сорбционных технологиях.

В мире в исследованиях по разработке условий синтеза ионитов с учетом их физико-химических свойств осуществляются с применением новых принципов. Синтезирование ведущими учеными мира большого количества гранулированных ионитов с улучшенными эксплуатационными и физико-химическими свойствами путем суспензионной сополимеризации с последующей химической модификацией функциональных групп сшитых сополимеров является важным.

В нашей стране были приняты широкие меры в области обеспечения национального рынка качественными, экологически чистыми гранулированными ионитами на основе местного сырья. В этой связи достигаются значительные результаты по разработке методов синтеза, изучению строения и свойств, внедрению в практику импортозамещающих термо- и хемостойких гранулированных ионитов. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены задачи по «производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В связи с этим особую актуальность приобретает осуществление мер по синтезу импортозамещающих механически и химически прочных гранулированных ионитов на основе местного сырья – акрилонитрила, определение их морфологии и молекулярного строения, физико-химических свойств и механизмов сорбции с помощью современных методов анализа.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП–4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 29 августа 2017 года № ПП-3246 «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности», от 26 декабря 2016 года «О мерах по дальнейшей реализации перспективных проектов локализации производства готовых видов продукции, комплектующих изделий и материалов на 2017–2019 годы» и от 15 июня 2016 года № ПП-2547 «О мерах

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

по увеличению производства готовой экспортоориентированной химической продукции на основе глубокой переработки минерально-сырьевых ресурсов на 2016–2020 годы», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики Узбекистан в области «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации³. Научные исследования в области синтеза пористых гранулированных ионитов на основе сополимеров акрилонитрила с полифункциональными соединениями проводятся в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, в University of Loughborough (Великобритания), Instituto Militar de Engenharia и Instituto de Química (Бразилия), “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry (Румыния), University of Maria Curie-Skłodowska (Польша), Institute of Macromolecular Chemistry (Чехия), University of Science and Technology of China и Tianjin University (Китай), Erciyes University (Турция), Cairo University (Египет), Amirkabir University of Technology (Иран), Национальном университете Узбекистана и Ташкентском химико-технологическом институте (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по разработке методов синтеза гранулированных ионитов с улучшенными физико-химическими свойствами, получен ряд научных результатов, в том числе: синтезированы ионообменные сорбенты и металлополимерные композиты с бактерицидными свойствами на основе сшитых сополимеров акрилонитрила (Instituto de Química (Бразилия), оптимизированы условия получения пористого сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом для выделения ароматических соединений и антоцианов из биологических объектов (Bursa Technical University, Турция), разработаны новые методы получения мезо- и макропористых углеродных материалов путем последовательного окисления сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом при 250–350°C в воздухе и при 850°C в атмосфере азота (University of Loughborough (Великобритания), разработаны методы получения сильнонабухающих полимеров для сорбции красителей из промышленных отходов путем гамма-облучения линейных сополимеров акрилонитрила с N-винил-2-пирролидоном и последующей модификацией солянокислым гидроксиламином (University of Malakand, Пакистан); синтезированы анионообменные полимеры путем химической модификации поливинилхлорида (Национальный университет Узбекистана, Узбекистан).

³ Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе Web of Science, Google Scholar, Elibrary.ru и др. источников.

В мире по синтезу высокоселективных к ионам металлов и многократно используемых гранулированных ионитов с заданным строением и физико-химическими свойствами по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: определение закономерностей синтеза сшитых сополимеров, выполняющих роль полимерной матрицы, создание ионообменных, комплексообразующих полимеров и нанокомпозитных систем, высокоэффективных и селективных материалов с активными функциональными группами путем химической модификации сшитых сополимеров, определение сорбционных и физико-химических свойств ионитов, совершенствование способов получения и свойств гранулированных ионитов в зависимости от условий их практического применения.

Степень изученности проблемы. В мировой практике в области синтеза гранулированных ионообменных материалов на основе акрилонитрила доминирует метод его суспензионной полимеризации в присутствии бифункциональных виниловых мономеров с последующим химическим превращением нитрильных групп или термическая карбонизация, позволяющая получать углеродные материалы.

Работы бразильских ученых таких как E.C.Riqueza, A.P. de Aguiar, M.R.M.P. de Aguiar, L.C.D. Maria посвящены теоретическим и практическим аспектам синтеза гранулированных ионитов путем химических превращений сополимеров акрилонитрила под действием различных аминов в щелочных растворах и изучению их структурно-морфологических, физико-химических свойств. В частности, показано, что пористость синтезированных сорбентов зависит от типа разбавителя, используемого при их синтезе. Аналогичные исследования проводились также Malik DJ, Trochimczuk AW, Ronka S, которые установили прямопропорциональную зависимость удельной поверхности от количества порообразователей. Dilek Duranoğlu, Andrzej W.Trochimczuk, Ulker Beker также проводили кинетические и термодинамические исследования по сорбции ионов Cr (VI) с целью установления связи между структурой полимеров и их физико-химическими свойствами.

Синтезированы гранулированные иониты путем химического изменения сшитых сополимеров акрилонитрила под воздействием щелочных водных растворов различных аминов и изучены их строение, физико-химические и эксплуатационные свойства (E.C.Riqueza, A.P. de Aguiar, M.R.M.P. de Aguiar, L.C.D. Maria, Malik D.J., Trochimczuk A.W., Ronka S., Dilek Duranoğlu, Andrzej W.Trochimczuk, Ulker Beker, Самсонов Г.В., Чмутов К.В., Майерс Р., Кунин Р., Синявский В.Г., Пашков А.Б., Салдадзе К.М., Гельферих Ф., Гриссбах Р., Ергожин Е.Е., Ласкорин Б.Н., Осрборн Г., Джандосова К.Д., Коршак В.В., Тевлина А.С., Тростянская Е.Б., Даванков А.Б., Лейкин Ю.А., Копылова В.Д., Бектуров Е.А., Султанов С.А., Аскарлов М.А., Джалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Мухамедиев М.Г., Туробжонов С.М., Миркамилов Т.М., Магрупов Ф.М., Назирова Р.А., Саидахмедов У.С.).

В литературе имеются данные о полимерах на основе акрилонитрила, которые применяются не только в сорбционных технологиях, но и в других

сферах, в частности, в качестве топливных элементов используются ионообменные мембраны на основе сополимера акрилонитрила с винилфосфоновой кислотой (J. Zitka, M. Bleha, J. Schauer, B. Galajdova, M. Paidar, J. Hnat, K. Bouzek), как гидрогели – некоторые поперечно сшитые N,N'-метилден-бис-акриламидом сополимеры акрилонитрила с виниловыми мономерами (Kaith Balbir Singh, Jindal Rajeev, Mittal Hemant).

Несмотря на большое количество исследований, проведенных до настоящего времени, остаются нерешенными проблемы создания научных основ направленного синтеза ионитов с заданными физико-химическими свойствами.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов Национального университета Узбекистана по темам А-6-087. «Разработка высокоэффективной технологии сорбционного извлечения цветных и редких металлов из промышленных растворов и сточных вод с применением новых гранулированных ионитов на основе местного сырья» (2006 – 2008 гг.) и ПЗ-20170925290. «Получение ионитов на основе местного сырья и применение их для сорбции цветных и редких металлов из производственных отходов» (2018–2020 гг.).

Целью исследования является направленный синтез, определение физико-химических свойств и областей применения гранулированных ионитов на основе акрилонитрила с заданной структурой.

Задачи исследования:

регулирование реакции суспензионной сополимеризации акрилонитрила со сшивающими агентами N,N'-метилден-бис-акриламидом и дивинилбензолом;

регулирование процессов химической модификации в реакциях щелочного гидролиза и аминирования гидроксиламином, гидразином, диэтиламином, этилендиамином сшитых сополимеров акрилонитрила;

определение морфологии и молекулярного строения сшитых сополимеров акрилонитрила с N,N'-метилден-бис-акриламидом и дивинилбензолом и ионитов на их основе;

исследование физико-химических и эксплуатационных свойств новых гранулированных ионитов с целью определения областей их применения;

установление кинетических и термодинамических параметров процесса ионообменной и комплексообразующей сорбции различных ионов гранулированными ионитами;

исследование механизмов комплексообразования и сорбции ионов металлов новыми гранулированными ионитами с применением методов компьютерного моделирования.

Объектом исследования являются акрилонитрил, его сшитые сополимеры с дивинилбензолом и N,N'-метилден-бис-акриламидом и гранулированные иониты на их основе, комплексы новых ионитов с ионами металлов.

Предметом исследования являются установление кинетики регулируемого синтеза гранулированных ионитов на основе акрилонитрила с заданными физико-химическими свойствами, а также кинетических, термодинамических, энергетических и координационных параметров процессов сорбции с их участием.

Методы исследования. Изотермическая сорбция, потенциметрическое титрование, фотоэлектроколориметрия, нейтронно-активационная спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрокопия, электронная микроскопия (РЭМ, СЭМ), термогравиметрический анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), локальный рентгеновский микроанализ и компьютерные вычислительные программы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые получены сополимеры с новой надмолекулярной структурой методом суспензионной сополимеризации акрилонитрила со сшивающими агентами N,N'-метилден-бис-акриламидом и дивинилбензолом, используемые в качестве полимерной матрицы для синтеза гранулированных ионитов;

впервые определено влияние различных факторов на кинетику суспензионной сополимеризации акрилонитрила с N,N'-метилден-бис-акриламидом и установлены оптимальные условия синтеза сшитых сополимеров акрилонитрила с заданными физико-химическими свойствами;

разработан новый состав стабилизирующей системы на основе водорастворимого крахмала и поверхностно-активного вещества ОП-10 и оптимизирована методика доставки защитного коллоида в реакционную среду, позволяющая получить сополимеры с микро- и наноглобулярной архитектурой;

установлено влияние природы инертных разбавителей и сшивающих агентов на структурно-морфологические и физико-химические свойства сшитых сополимеров акрилонитрила с N,N'-метилден-бис-акриламидом и дивинилбензолом и гранулированных ионитов на их основе;

впервые разработаны новые методики аминолита сшитых сополимеров акрилонитрила под воздействием гидроксилamina, гидразина, диэтиламина и этилендиамина и получены новые гранулированные иониты на основе сополимера акрилонитрила с N,N'-метилден-бис-акриламидом с заданными свойствами;

установлены сорбционные и физико-химические свойства новых гранулированных ионитов с помощью расчетов кинетических и термодинамических параметров сорбции ионов металлов;

разработан новый метод исследования механизма процесса комплексообразования и прогнозирования комплексообразующих свойств новых гранулированных ионитов с ионами d-металлов с применением современных квантово-химических методов исследования.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны оптимальные условия синтеза сшитых сополимеров на основе акрилонитрила, выполняющих роль полимерной матрицы для получения ионитов с заданным строением и свойствами;

предложен новый подход по вводу в систему стабилизаторов в зависимости от характера стадии полимеризации, который позволил улучшить эксплуатационные свойства получаемых полимеров;

синтезированы новые гранулированные иониты на основе акрилонитрила – крупно-тоннажной промышленно выпускаемой продукции АО «Навоиазот»;

показаны эксплуатационные возможности новых гранулированных катионитов и слабоосновных анионитов, способных благодаря наличию ионообменных и комплексообразующих свойств извлекать ионы металлов и органические соединения из промышленных сточных вод и других источников;

результаты компьютерного моделирования процессов комплексообразования между ионами металлов и ионитами позволили прогнозировать их сорбционные свойства.

Достоверность полученных результатов. Результаты химических и физико-химических анализов подтверждены проведением опытных испытаний с применением современных компьютерных программ Gaussian09, OpenMX, Avogadro, GaussView 5.0.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в регулировании синтеза ионитов с заданными свойствами, целенаправленности химической модификации сшитых сополимеров акрилонитрила на получение гранулированных ионитов с ионообменными и комплексообразующими свойствами, исследовании сорбционных свойств полученных гранулированных ионитов в промышленных или в приближенных к ним условиях, применении квантово-химических методов при определении кинетических, термодинамических параметров и механизма комплексообразования ионов металлов с гранулированными ионитами.

Практическая значимость результатов заключается в расширении ассортимента импортозамещающих гранулированных ионитов на основе местного сырья, направленности полученных ионитов на решение задач экологии и охраны окружающей среды, гидрометаллургии, медицины и др. В частности, новый катионит КБ–Дп–1 способен смягчать воду и сорбировать органические (янтарная, винная, яблочная и лимонная) кислоты из 0,7 %-го водного раствора растения топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.); благодаря приданию гранулированным ионитам ионообменных и комплексообразующих свойств в процессах направленного синтеза позволяет им селективно сорбировать ионы d-металлов таких как Pd^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Ru^{2+} , Cu^{2+} из низко концентрированных водных растворов.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по синтезу новых гранулированных ионитов на основе акрилонитрила с заданной структурой и физико-химическими свойствами:

внедрен в практику в АО «Навоиазот» катионит КБ–Дп–1, полученный щелочным гидролизом сшитого сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом (справка АО «Навоиазот» от 23 января 2017 года № 02/726).

В результате сокращается объем 3 %-ного раствора H_2SO_4 в 2,3-2,4 раза по сравнению со стандартом – катионитом КУ-2-8, импортируемым из зарубежья; результаты, полученные по изучению сорбции ионов металлов синтезированными гранулированными ионитами использованы в научном проекте № 646659 «Borohydrate permeability in poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels» для выяснения природы взаимодействия между полимерами и низко молекулярными веществами (справка Берлинского центра Гельмгольца от 1 ноября 2017 года). Применение научных результатов дало возможность для определения механизма образования комплекса между борогидридом и поли-(N-изопропил-акриламид)ом и расчета изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии процесса;

результаты, полученные в процессах регулирования химической модификации сшитых сополимеров акрилонитрила с различными аминами, применены в научном проекте И–2016-7-9 «Освоение технологии получения гранулированных ионитов», реализуемого в 2016-2017 гг. для направленного изменения функциональных групп полиакрилонитрила и поливинилхлорида (справка Агентства по науке и технологиям Республики Узбекистан от 10 октября 2017 года № ФТА – 01-11/797). Применение научных результатов дало возможность получать новые импортозамещающие гранулированные иониты, проявляющие комплексообразующие свойства при извлечении ионов металлов из промышленных растворов.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены, в том числе, на 3 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертации опубликовано 22 научные работы. Из них 13 статей, в том числе 9 в республиканских и 4 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 202 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объект, предмет и методы исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, приведены обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены краткие сведения о внедрении

результатов, представлены результаты апробации работы, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Современное состояние и перспективы развития методов получения эффективных функционально активных полимеров на основе акрилонитрила» приводится обзор международных и отечественных научных исследований по теме диссертации, в котором рассмотрены современное состояние синтеза нитрилсодержащих полимерных матриц, условия реакций их полимераналогичных превращений, приводящих к получению полимеров с функционально активными группами, способными проявлять хемосорбционные свойства. Изучением данных научно-технической и патентной информации проанализированы тенденции целенаправленного применения ионообменных материалов в различных сорбционных технологиях.

На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи. Обоснованы актуальность и значимость темы, приведено заключение о необходимости регулируемого синтеза новых гранулированных ионитов с комплексом заданных свойств.

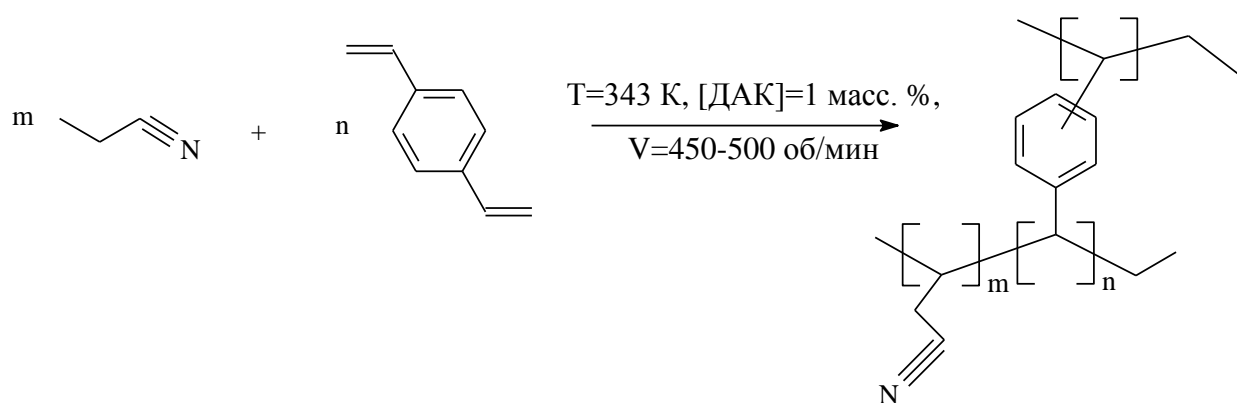
Во второй главе диссертации «Объекты и методы исследования» представлены физико-химические характеристики исходных реагентов, методы синтеза сшитых сополимеров акрилонитрила и химически активных полимеров на их основе, исследования их физико-химических свойств.

В третьей главе диссертации «Особенности синтеза гранулированных сополимеров акрилонитрила с контролируемой архитектурой» приведены результаты направленного синтеза сшитых гранулированных сополимеров акрилонитрила с управляемой архитектурой, которая составляет основу полимерной матрицы.

Для получения гранулированных ионитов с заданными свойствами на первом этапе синтезированы нерастворимые, механически прочные сополимеры (несущие матрицы) с развитой пространственной структурой путем регулирования суспензионной сополимеризации акрилонитрила (АН) с дивинилбензолом (ДВБ) и N,N'-метилден-бис-акриламидом (МБА).

Процесс инициирован динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) при температуре 343 К. Интенсивным перемешиванием мономерную смесь диспергировали в виде капель в среде насыщенного водного раствора NaCl при водном модуле 1:4.

Реакцию сополимеризации АН с ДВБ и предполагаемую химическую структуру сополимера АН–ДВБ можно представить схематически следующим образом:



Схематически звено сополимера АН–МБА также имеет аналогичную структуру.

Стоит отметить, что в научной литературе часто встречается информация о сополимерах АН–ДВБ, которые обладают повышенной термо- и хемостойкостью. Однако, сополимеризация АН с МБА практически не изучена. Следовательно, изучены кинетические особенности сополимеризации АН с МБА и влияние различных параметров на ход процесса.

Выявлено, что характер зависимости выхода сополимера от продолжительности реакции соответствует типичным гетерофазным процессам полимеризации. При достижении конверсии 5–10 % скорость полимеризации резко возрастает, которая стабилизируется при 70–80 %-ном выходе сополимера. Для системы АН–МБА порядок реакции по инициатору составляет 0,62, что соответствует закономерностям радикальной полимеризации в условиях гетерофазности системы, а суммарная энергия активации процесса составляет 65,65 кДж/моль.

Размер гранул сополимеров регулировали путем изменения скорости вращения и концентрации защитного коллоида – крахмала. Выявлено, что сферические гранулы с размером 0,6–1,6 мм (серия «А») получены при скорости вращения в интервале 450-500 об/мин и концентрации защитного коллоида 4 г/л (рис. 1).

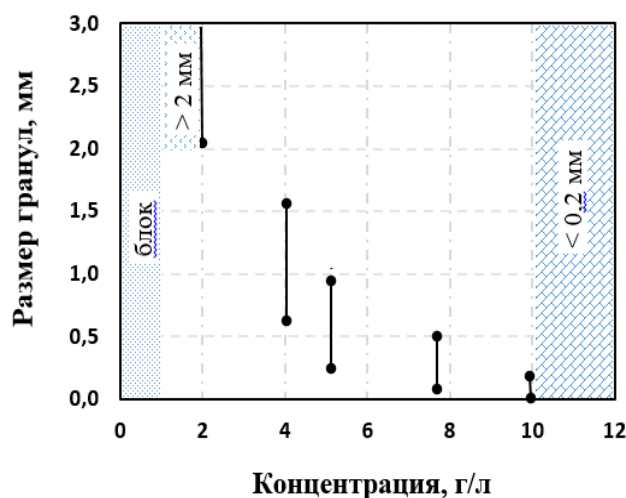


Рис. 1. Зависимость размера гранул от концентрации стабилизатора.

Следует отметить, что в ходе реакции капли смеси мономеров, находящиеся под воздействием интенсивного перемешивания, склонны к слипанию и агрегации в критических периодах полимеризации. Такое явление может негативно отражаться на гранулометрический состав получаемого сополимера и привести к ухудшению их эксплуатационных характеристик. В качестве эффективного защитного коллоида разработана новая стабилизирующая система, состоящая из водорастворимого крахмала и неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) ОП-10. Кроме того предложена новая методика применению защитного коллоида, суть которой заключается в добавлении стабилизатора порциями в зависимости от характера периода сополимеризации. Как показали исследования, новая стабилизирующая система эффективно предотвращает тенденции отдельных капель жидкого мономера к коалесценции в начальном периоде сополимеризации и к слипанию отдельных гранул в агрегаты в клейком периоде или «критической фазе».

В результате получены сополимеры акрилонитрила с новой надмолекулярной структурой, электронно-микроскопические снимки которых представлены на рис. 2.

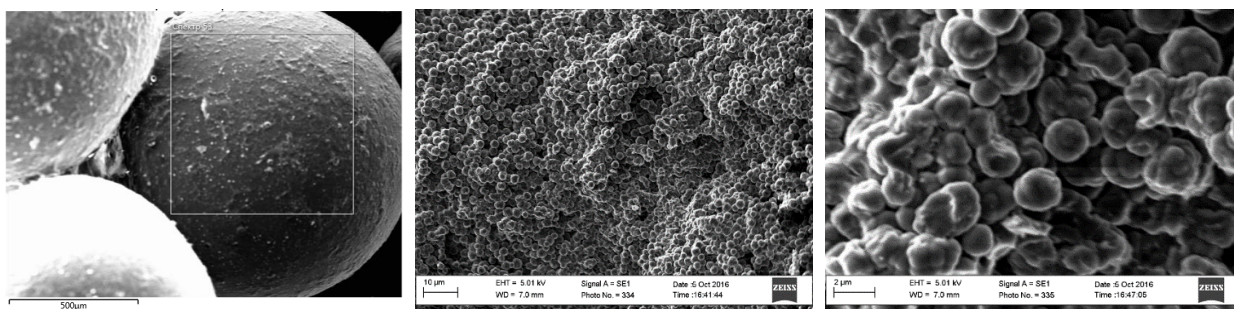


Рис. 2. СЭМ – снимки поверхности (а) и внутренней части (б, в) сополимера АН–ДВБ.

Как видно из рис.2, сополимер представляет собой сплошные гранулы, состоящие из нано-микроразмерных глобулярных частиц, связанных между собой общей стенкой и составляющие общую сложную архитектуру.

Можно предположить, что новая стабилизирующая система и новый подход введения в систему защитного коллоида приводит к синергическому эффекту. Наиболее вероятной причиной такого явления является циклизация цепей, приводящая к формированию сшитых компактных глобул, имеющих на поверхности подвешенные двойные связи, которые на последующих этапах обеспечивают сшивание между глобулами и образование разреженных участков полимерной сетки.

На рис. 3 представлен энергодисперсионный спектр сополимера (область исследования отмечен квадратом на рис. 4).

Результаты микроанализа показывают, что в спектре сополимера, помимо пиков, относящихся к атомам углерода и азота, обнаруживается также пик, относящийся к атому кислорода. Возможная причина появления в спектре нового пика объясняется, по-видимому, участием макромолекул крахмала на стадии роста цепи путем сложных механических переплетений макромолекул.

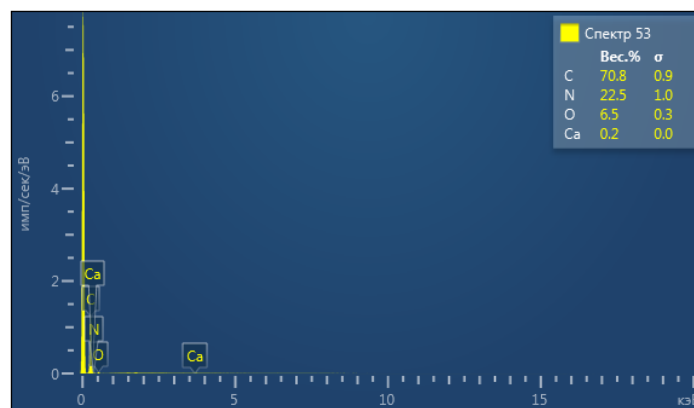


Рис. 3. Энергодисперсионный рентгеновский спектр поверхности гранулы сополимера АН–ДВБ.

Косвенным доказательством такого суждения служит тот факт, что молекул крахмала не удастся удалить из состава сополимера даже при длительном воздействии различных растворителей. Следует отметить, что после многократной обработки растворителями и высушивания гранулы сополимера сохраняют исходную геометрическую форму и высокую механическую прочность.

Карта распределения атомов кислорода, относящаяся к стабилизирующей системе, также подтверждает факт участия стабилизаторов в построении пространственной структуры (рис. 4).

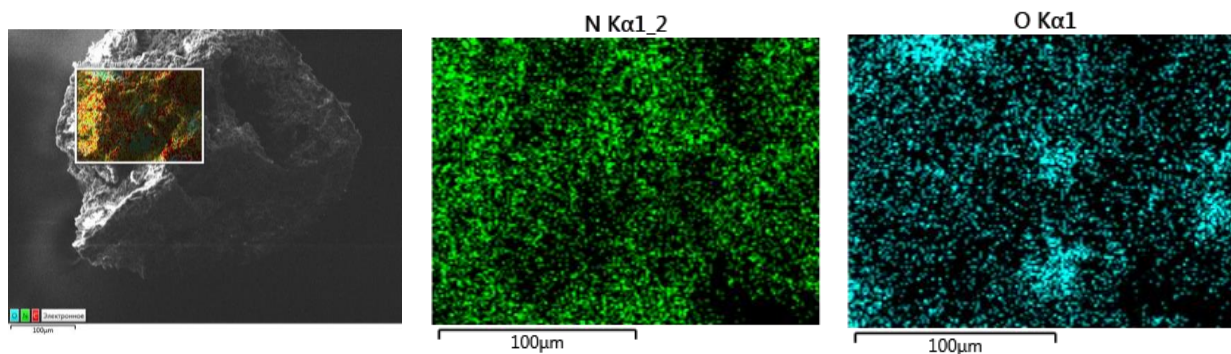


Рис. 4. Микроснимки среза сополимера и карты распределения атомов

Как можно увидеть из данных, представленных на рис. 3, атомы кислорода распределены не только на поверхности гранул, но и по всему объему. Такой характер распределения атомов кислорода свидетельствует о том, что кислородсодержащие молекулы стабилизирующей системы входят в состав сложной композиционной системы. При этом содержание азота в составе сополимера (без учета водорода⁴) равно $22,5 \pm 1,0$ масс. %, что составляет 80,4 % от расчетного значения, т.к. в случае полиакрилонитрила оно равно 28 масс. %.

Пористость сополимеров регулировали проведением реакции сополимеризации в присутствии инертных разбавителей, т.н.

⁴ СЭМ-анализы проведены на микроскопе EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия), оборудованном микроанализатором INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания), позволяющим детектировать все химические элементы, начиная с бора.

порообразователей, роль которых заключается в том, что они придают всему объему матрицы внутримолекулярную доступность, не принимая при этом участия в реакции полимеризации. В качестве порообразователей использованы различные алифатические (гексан, гептан, октан) и ароматические (бензол, толуол, ксилол) углеводороды в количестве до 30 % от общей массы смеси мономеров, вплоть до образования различных слоев даже в режиме интенсивного перемешивания.

Для качественной и количественной оценки пространственно развитой структуры полученных сополимеров проведена сорбция паров воды.

На основании изотерм сорбции (рис. 5) были рассчитаны поровые характеристики сополимеров, которые приведены в табл.1. Данные показывают, что в случае применения как алифатических, так и ароматических углеводородов суммарный объем пор (W_0) возрастает с увеличением молекулярной массы порообразователя в гомологическом ряду, а значение удельной поверхности ($S_{уд}$) сополимеров возрастает только в случае ароматических углеводородов. Однако, при этом значение среднего радиуса пор (r_k) изменяется разнонаправленно.

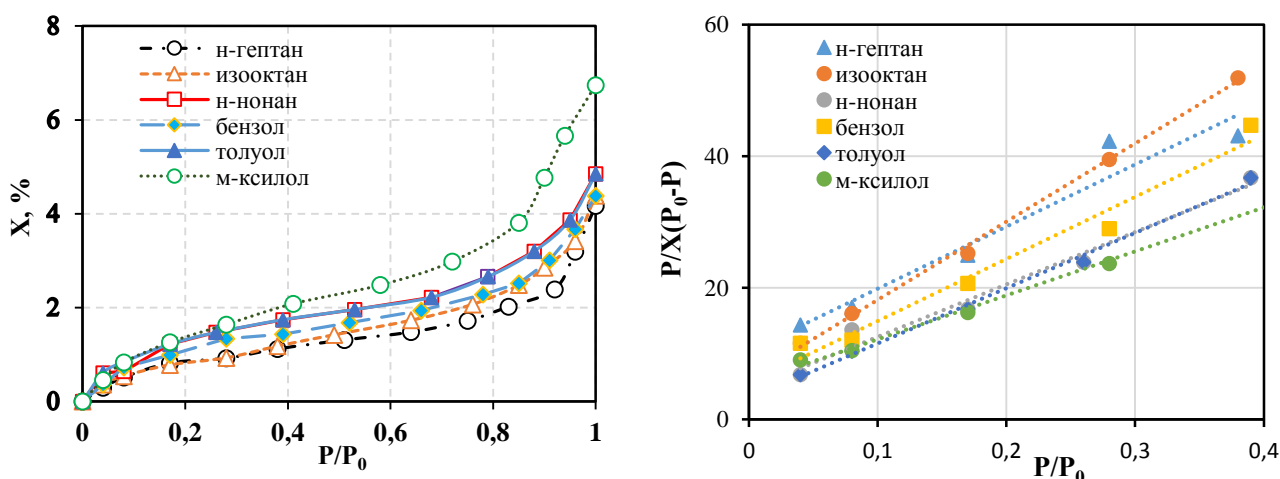


Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды сополимерами АН–ДВБ, полученных в присутствии различных инертных разбавителей.

Следует отметить, что пористость пространственной структуры прямолинейно зависит от количества инертного разбавителя. Так, при добавлении 10 и 30 масс. % порообразователя толуола в реакционную смесь, $S_{уд}$ возрастает от 9,2 до 40,4 m^2/g , а значение W_0 – от 0,017 до 0,048 cm^3/g соответственно.

Также изучено распределение пор по размерам по данным, рассчитанных по уравнению Кельвина. Показано, что наиболее монодисперсным по размерам пор является сополимер, полученный в присутствии толуола.

Таблица 1

**Поровые характеристики сополимеров АН–ДВБ, полученных
в присутствии различных разбавителей**

Разбавитель	Удельная поверхность, $S_{уд}$, $м^2/г$	Суммарный объем пор, W_0 , $см^3/г$	Средний радиус пор, r_k , Å
н-гептан	33,82	0,0417	24,66
изооктан	27,95	0,0439	31,41
н-нонан	41,79	0,0485	23,31
бензол	35,65	0,0438	24,57
толуол	40,38	0,0485	24,02
м-ксилол	43,66	0,0674	30,87

Сшивающий агент, выполняющий функцию мостикообразователя между макромолекулами, оказывает существенное влияние на процесс получения сетчатых полимеров. Роль сшивающего агента особенно проявляется при формировании гибкой структуры, характеризующейся симбиозом жесткости и эластичности, придающей сополимеру нерастворимость и молекулярную доступность.

Влияние сшивающих агентов на структурные особенности исследовано набухаемостью сшитых сополимеров акрилонитрила в ДМФА (θ – растворителе ПАН). Показано, что изменение количества сшивающего агента непосредственным образом отражается как на набухаемости сополимеров в θ -растворителе, так и на параметрах сетки. Так, увеличение массовой доли сшивающего агента в реакционной смеси приводит к уменьшению константы набухаемости сополимера в ДМФА, сопровождаемое увеличением числа сшивок (n_c , N_c , ν_c) в макромолекулах и уменьшением молекулярной массы активной цепи (M_c) (табл. 2).

Таблица 2

**Параметры сетки сополимера АН–ДВБ в зависимости
от содержания сшивающего агента**

[ДВБ], масс. %	ρ , $г/см^3$	q_{2m}	M_c	$n_c \cdot 10^3$	$N_c \cdot 10^{-21}$	$\nu_c \cdot 10^4$	\bar{V}_c
1,88	1,040	1,52	500	2,08	6,26	1,040	0,52
3,70	1,031	1,46	470	2,19	6,59	1,095	0,54
7,14	1,019	1,33	400	2,55	7,83	1,300	0,65
10,34	1,009	1,21	347	2,90	9,05	1,460	0,73
13,33	0,980	1,10	295	3,22	9,69	1,610	0,80

В четвертой главе «Кинетические особенности направленного синтеза функционально активных полимеров с заданной структурой на основе акрилонитрила» приводятся результаты целенаправленного химического превращения сшитых сополимеров акрилонитрила под воздействием различных модификаторов.

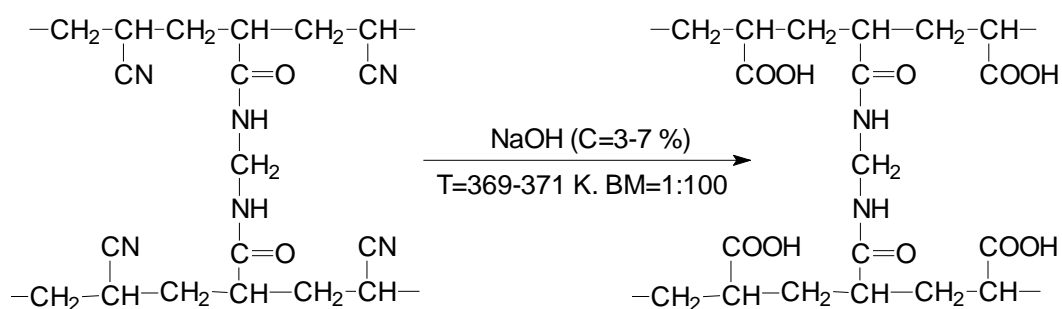
Наличие в составе акрилонитрила функциональной активной – CN- группы создает научно-практическую основу для получения на его основе гранулированных катионо- и анионообменных комплексообразующих сорбентов с заданной структурой и физико-химическими свойствами.

В отличие от ДВБ, который устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей, МБА до настоящего времени не использовался в качестве сшивающего агента, что связано с наличием слабой амидной связи в её структуре. Однако, этот недостаток можно избежать путем проведения реакций полимер-аналогичных превращений в условиях, не допускающих разрыва амидных связей.

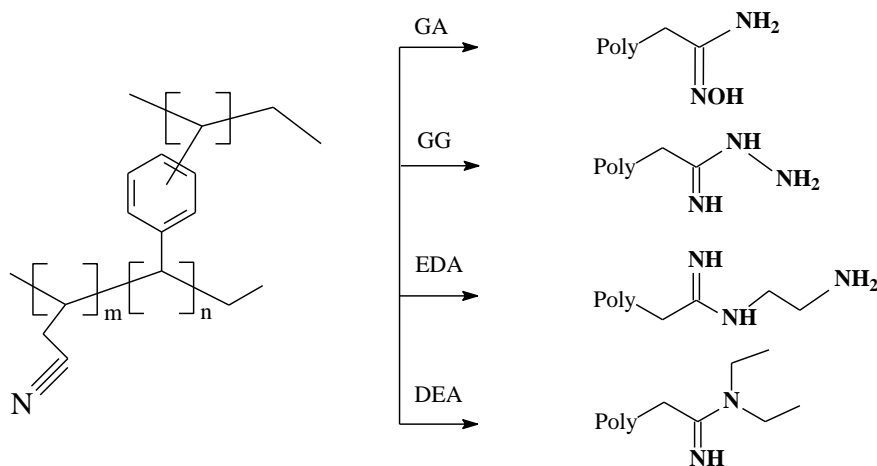
Показано, что путем щелочного гидролиза сополимера АН–МБА при концентрации NaOH 3-7 масс. % для можно получить карбоксильные катиониты с приемлемой механической прочностью.

Значение статической обменной емкости (СОЕ) катионитов как количественная мера конверсии нитрильных групп регулировано в зависимости от различных факторов (концентрации щелочи, температуры и продолжительности реакции, водного модуля). Показано увеличение СОЕ катионитов с ростом концентрации щелочи в реакционной среде и продолжительности гидролиза. При этом практически полностью сохраняются геометрические формы и механическая прочность гранул (85 %) и остается практически без изменений пористая и пространственная структура полимера, заложенная на стадии полимеризации. СОЕ катионитов при увеличении количества порообразователя от 10 до 30 масс. % возрастает от 2,1 до 5,0 мг-экв/г.

Потенциометрическое титрование Н-формы катионитов 0,1 н водным раствором NaOH показало образование слабокислотных функциональных групп. Установлены кажущиеся значения диссоциации активных групп (pK_{α}), определенные из кривых потенциометрического титрования по уравнению Гендерсона-Гессельбаха, которые для катионитов КБ–Мп–1 и КБ–Дп–1 составляют 5,95 и 6,48 соответственно. ИК-спектроскопический анализ подтверждает образование новых полос поглощений, характерных для новых функциональных групп. В частности, анализ ИК-спектров катионита КБ–Мп–1 обнаружил отсутствие полосы поглощения, характеризующей – CN группу при 2244 см^{-1} . В области 3280 см^{-1} наблюдается широкая полоса, относящаяся к валентным колебаниям NH-группы. В областях $1680-1500 \text{ см}^{-1}$ имеются две полосы: амид I (1673 см^{-1}) и амид II (1526 см^{-1}), видимо, обусловленные колебанием NH-группы в основной цепи и молекуле мостикообразователя. На основании этих данных схематически процесс гидролиза сополимера АН–МБА можно представить следующим образом:



Анионообменные сорбенты получены аминлизом сополимеров под воздействием различных аминов – гидроксилamina (ГА), гидразина (ГГ), диэтиламина (ДЭА) и этилендиамина (ЭДА). Процесс аминирования схематически можно иллюстрировать следующим образом:



Химическую модификацию с участием ГА, ГГ и ДЭА проводили в водных растворах. Для ускорения реакции аминлиза сополимеров АН–МБА и АН–ДВБ проводили в присутствии 5 % ДМФА, который вызывает частичное набухание гранул, тем самым облегчая доступа аминов в межмолекулярные пустоты.

Следует отметить, что водные растворы аминов имеют щелочную среду. Поэтому в реакциях аминлиза нитрильных групп наряду с аминными группами образуются и карбоксильные. Следовательно, полученные полимеры являются полиамфолитами. В целях предотвращения параллельно-протекающих реакций в ходе аминлиза и разрушения образующихся аминных групп химическую модификацию в новых условиях – в слабокислой среде при интервале рН 5,5-6,5.

Показано возможность регулирования физико-химических свойств сополимеров и концентрации функциональных групп путем изменения условий реакции модификации (концентрации модифицирующего агента, температуры, продолжительности реакции и рН среды). При этом для облегчения протекания реакции гидроксилминирования применен «эффект ингибирования реакции щелочного гидролиза низких концентраций», т.е. с предварительной активации нитрильных групп 1 н водным раствором щелочи в течение 2-3 минут.

Установлено, что при гидроксиламинировании СОЕ анионита увеличивается прямопропорционально концентрации амина, достигая своего максимума (4,2 мг-экв/г) при 10 масс. %, затем начинает снижаться и при концентрации амина 16 масс. % составляет 2,7 и 1,5 мг-экв/г для анионитов АН1–Мп–1 и АН1–Дп–1 соответственно, что объясняется наличием конкурирующих реакций, приводящих к образованию амидоксимных и гидроксамовых групп (рис. 4а).

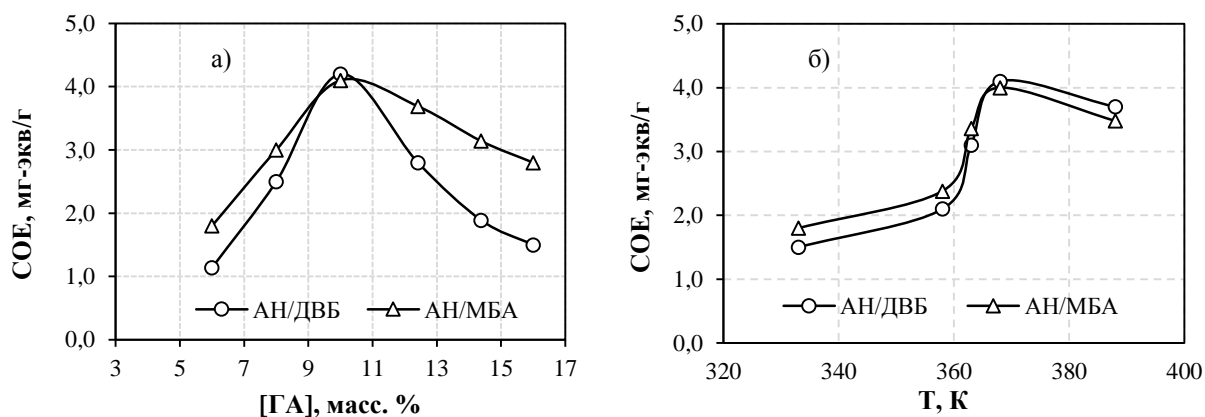
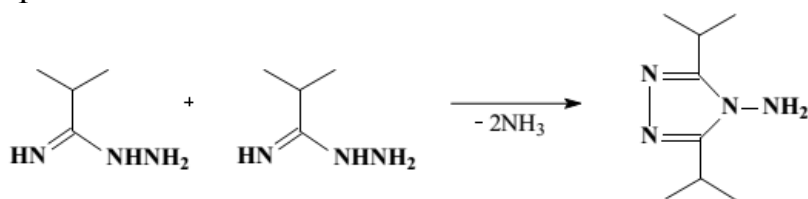


Рис.4. Кривые зависимости СОЕ анионитов АН1–Дп–1 (1) и АН1–Мп–1 (2) от концентрации ГА (а) и температуры реакции (б). VM = 1:100, [ГА] = 10 масс. %.

Показано, что наибольшее значение СОЕ полученного сорбента достигается при температуре 368 К, продолжительности реакции 5 часов и рН = 6,5 (рис. 4б). Дальнейшее увеличение продолжительности реакции и температуры приводит к уменьшению СОЕ. По-видимому, это происходит из-за изменения соотношения амидоксимных и гидроксамовых групп, образующихся в результате конкурирующих реакций.

В случае аминолиза ГГ наблюдается монотонное возрастание СОЕ анионита с увеличением концентрации амина в реакционной среде. Выявлено, что при концентрации гидразина 30 масс. % наибольшее значение СОЕ анионита достигается при температуре 368 К и продолжительности реакции 5 часов. Характерным для гидразидирования является то, что наряду с образованием амидиновых связей, наличие дополнительной сшивки в результате вторичных реакций межмолекулярной циклизации и образования межмолекулярных химических связей. В частности, в присутствии ДМФА происходит дополнительное сшивание полимерных цепей с образованием 4-амино-1,2,4-триазольных колец:



Это свойство гидразидина можно использовать, в частности, для получения полиамфолитов на основе сополимера АН–МБА. Установлено, что предварительной обработкой сополимера АН–МБА раствором ГГ при

последующем его гидролизе СОЕ по 0,1 Н NaOH может достигать до 3,84 мг-экв/г, сохраняя при этом исходную механическую прочность 98 %.

Следует отметить, что при аминоллизе ДЭА сополимера АН – МБА СОЕ анионита АНЗ–Мп–1 достигает 5,2 мг-экв/г без предварительной активации или использования катализатора. Тогда как СОЕ анионитов при диэтиламинировании сополимера АН–ДВБ без предварительной активации сополимеров не превышает 0,3-0,5 мг-экв/г. Для увеличения степени превращения – CN-групп в амидиновые, сополимер АН–ДВБ предварительно обрабатывали ГА. В данном случае ГА выполняет роль катализатора, который после реакции обнаруживается качественной реакцией водным раствором FeCl₃. СОЕ полученного этим путем анионита АНЗ–Дп–1 составляет 7,0 в мг-экв/г.

Выявлено, что наиболее благоприятными условиями аминоллиза ДЭА являются проведение реакции при [ДЭА]=10 масс. % и рН=6 (рис. 5а,б).

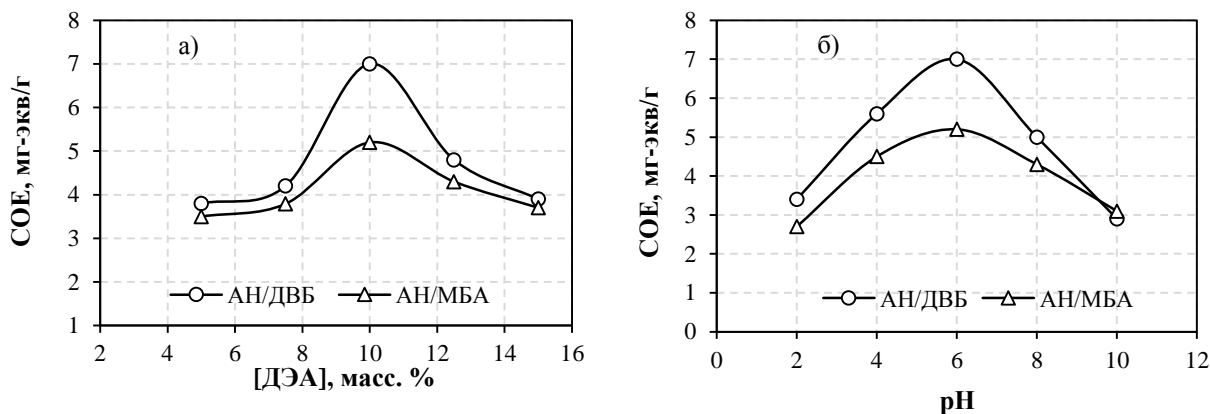


Рис.5. Кривые зависимости СОЕ анионитов АНЗ–Дп–1 (1) и АНЗ–Мп–1 (2) от [ДЭА] (а) и рН среды (б). ВМ = 1:100, Т=393 К.

С целью получения циклических структур, обладающих специфической сорбционной способностью к ионам благородных металлов, и исключения вероятности гидролиза водой реакция аминирования сополимеров под воздействием ЭДА проведена в среде концентрированной серной кислоты (олеума). Активирование – CN-групп макроцепей сополимеров проводили ГА (2-3 масс. %) перед модификацией ЭДА.

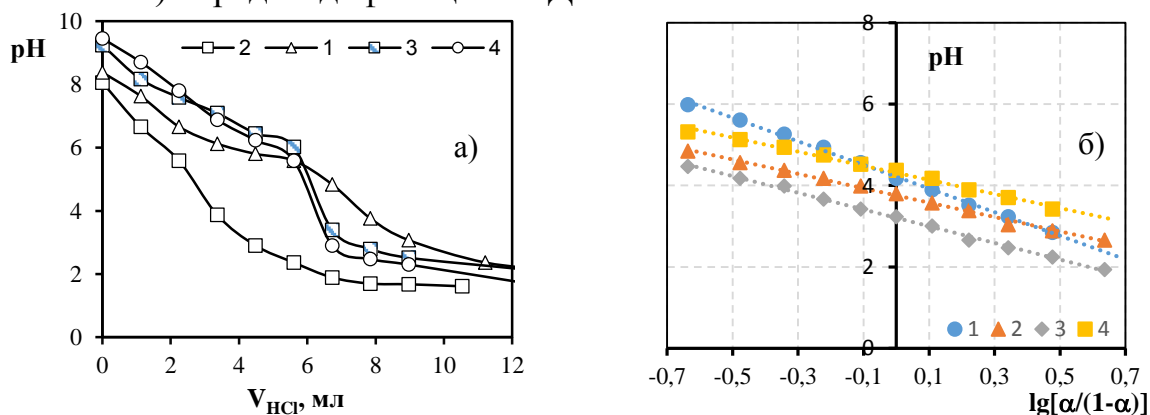


Рис. 6. Кривые потенциометрическое титрование анионитов АН1–Дп–1 (1), АН2–Дп–1 (2), АН3–Дп–1 (3) и АН4–Дп–1 (4).

Максимальное значение СОЕ 6,0 мг-экв/г достигается при $[\text{ЭДА}] = 75,0$ масс. %, продолжительности реакции 18 часов и температуре 393 К.

Кислотно-основные свойства полученных анионитов исследованы ИК-спектроскопическим анализом и потенциометрическим титрованием (рис. 6а,б). Полученные данные позволяют считать, что аминирование сопровождается образованием относительно слабо диссоциированных аминных групп.

В пятой главе **«Исследование сорбционных свойств новых гранулированных ионитов и оценка областей их применения»** приводятся результаты исследования физико-химических и сорбционных свойств полученных ионитов с целью поиска областей их практического применения.

Физико-химические и эксплуатационные свойства синтезированных гранулированных ионитов с новой структурной архитектурой изучали стандартными методами. Хемостойкость сорбентов исследовали испытанием их в 5 %-ных водных растворах HCl, NaOH, HClO₄ в различных температурных режимах в течение 48 часов. Выявлено, что наиболее устойчивыми к действиям агрессивных сред оказались катиониты, в частности под действием 5 %-ной HCl их СОЕ практически не меняются, а аниониты в зависимости от степени агрессивности среды теряют примерно на 5-38 % СОЕ.

Термостойкость полимеров изучена термогравиметрическим и дифференциально-термическим анализом в интервале 293-773 К. Выявлено, что потеря массы образцов в интервале температур 298-423 К в среднем составляет 5-15 % и обусловлена удалением гигроскопической и кристаллизационной воды из полимера. В интервале температур 473-673 К наблюдается выделение тепла, что объясняется протеканием внутримолекулярной циклизации (особенно для исходных сополимеров, содержащих –CN групп) и выделением некоторых количеств NH₃, HCN из структуры исходных сополимеров и анионитов на их основе. Интенсивный экзоэффект наблюдается при нагревании катионитов до 573-673 К, причиной которого, по-видимому, является выделение воды в результате реакции конденсации соседних карбоксильных групп в цепи.

С целью определения возможных областей применения новых ионитов была изучена сорбция различных ионов из модельных растворов с исходной концентрацией растворов 10⁻⁸ г/л и pH=5-6. Выявлено, что некоторые новые иониты являются селективными сорбентами к ионам переходных металлов. Так, анионит АН1–Дп–1 количественно (100 %) сорбирует ионы Pd²⁺, а анионит АН4–Дп–1 – ионы Pd²⁺ и Ag⁺, анионит АН1–Мп–1 – ионы Co²⁺.

Для выяснения механизма сорбции, природы связей и построения общей теории избирательности исследован процесс сорбции ионов d – металлов на новых комплекситах. Для кинетических и термодинамических исследований, а также для математического моделирования в качестве модельной системы выбрали комплексит АН2–Дп–1 в –ОН форме с размером гранул 0,4 мм и 0,05 М водный раствор CuSO₄ при ионной силе $\mu = 0,1$, постоянство которой поддерживалось введением 0,1 н NaCl при отношении объема раствора к массе ионита 200:1.

Исследовано влияние факторов на процесс комплексообразования. Установлено, что процесс сорбции ионов меди (II) комплекситом осуществляется по сложному механизму.

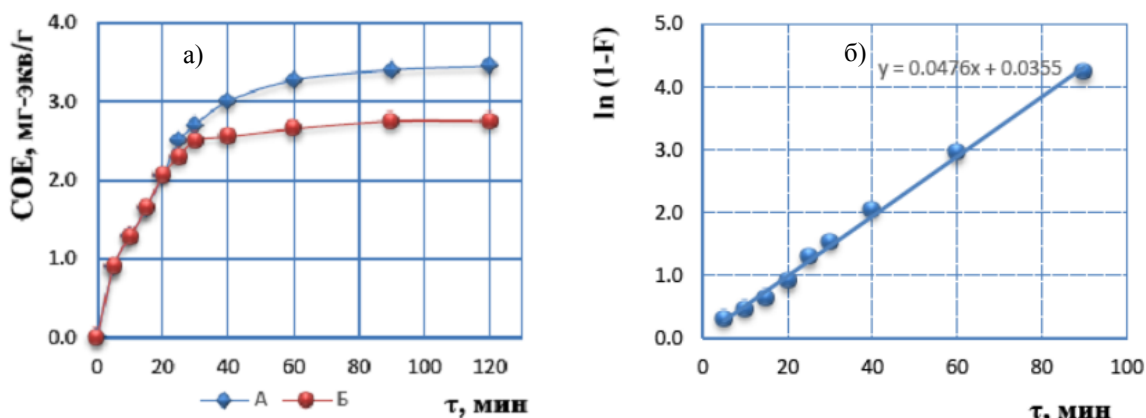


Рис. 7. Влияние вращения на сорбцию (а) и процесс сорбции ионов меди в виде зависимости $\ln(1-F) - \tau$ (б).

На начальном этапе сорбции доминирует интенсивное комплексообразование на поверхности гранул. По мере заполнения поверхности ионами меди лимитирующей стадией становится диффузия ионов во внутрь гранул, так как доннановский потенциал анионита будет препятствовать проникновению катионов в фазу анионита.

Выяснено, что перемешивание реакционной смеси оказывает влияние на скорость сорбции во второй стадии, что указывает на то, что механизм кинетики процесса начинает приобретать внешнедиффузионный характер (рис. 7а). Такое предположение подтверждается прямолинейным характером зависимости $\ln(1-F)$ от τ , которая является отражением процесса диффузии, осуществляющегося по пленочному механизму (рис. 7б). Значение диффузии, вычисленное руководствуясь уравнением пленочной кинетики, составляет $7,72 \cdot 10^{-4}$ см²/см, высокое значение которого объясняется, по-видимому, высокой пористостью комплексита.

Исследование характера распределения ионов металла по линии профиля «центр – поверхность» показало, что комплексообразование идет практически по всему объему гранулы.

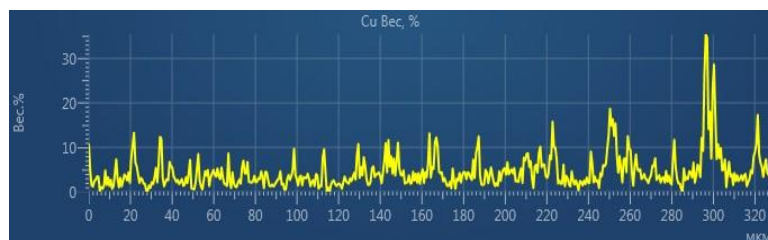


Рис.8. График распределения Cu^{2+} -ионов по линии профиля «центр – поверхность».

Кривая распределения ионов меди по линии профиля демонстрирует их высокое содержание в близкой к поверхности области, что объяснимо с

учетом высокой концентрации функциональных групп на поверхности анионита и наличием степени свободы для ионов металла (рис. 8).

Практически равномерное распределение ионов меди свидетельствует в пользу высокой степени завершенности реакции модифицирования, протекавшей с образованием аминных групп. Кроме того, данный факт также подтверждает, что новый анионит обладает практически равномерной пористой структурой, способствующей проникновению ионов меди по всему объему гранулы.

На рис. 9 представлен энерго-дисперсионный спектр полимерного комплекса с ионами меди (II), из которого видно, что новый ионит в значительных количествах сорбирует ионы меди (II).

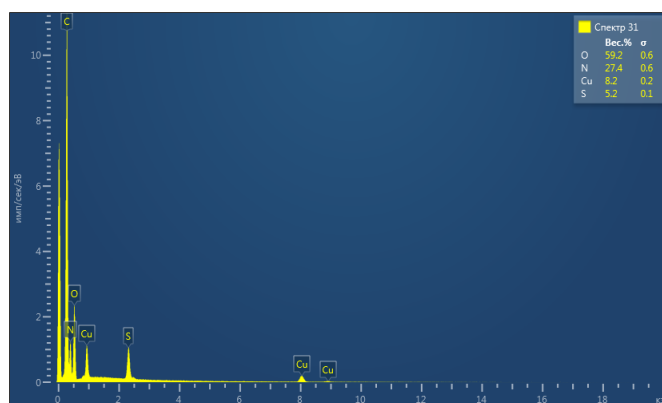


Рис. 9. Энерго-дисперсионный спектр комплекса «Cu²⁺–АН2–Дп–1».

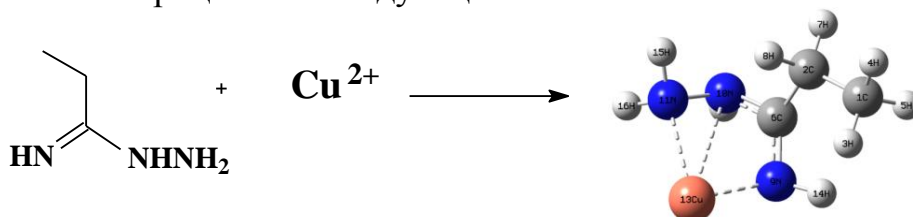
Наличие в энерго-дисперсионном спектре пика, относящегося к атому серы, свидетельствует о том, что в состав сложных комплексов, образованных между ионами меди и лигандами в виде гидразиновых групп анионита, также входят сульфат-ионы. Условно общую формулу образовавшегося металл-полимерного комплекса можно представить в виде $[Cu(\overline{RL})_n]SO_4$.

Для изучения механизма и определения константы комплексообразования были проведены исследования по методу Бьеррума. Выявлено, что значения $\bar{n} > 2$, т.е. один ион меди координирует до 4 функциональных групп ионита. При этом возможно наличие трех, четырех и пятичленных внутрикомплексных соединений.

Учитывая величину константы диссоциации ионита, равную 5,40, получили значение константы устойчивости $K_n = 7,21$, что указывает на высокую селективность комплексообразования по отношению к ионам меди (II). Высокое сродство комплексообразования к Cu²⁺-ионам подтверждается также тем, что при уменьшении концентрации ниже 0,005 М процесс сорбции идет количественно (100 %).

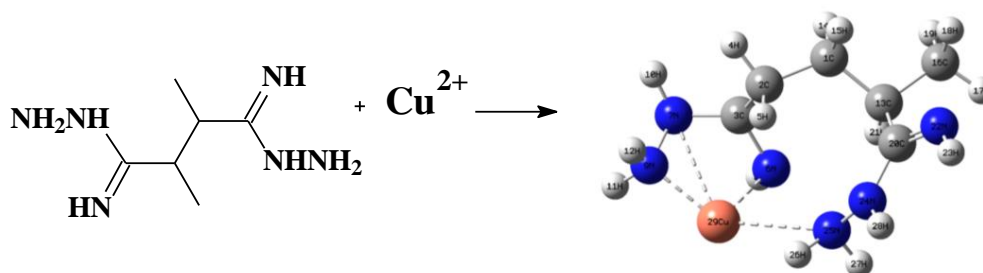
Следует отметить, что более детальное изучение процесса сорбции на молекулярном уровне является довольно сложной задачей. Однако, с помощью квантово-химических методов можно прояснить картину связывания ионов меди к матрице комплексообразования, т.е. определить структурные и энергетические параметры образовавшихся комплексов.

С привлечением пакета программ *OpenMX3.7* в рамках функционала *GGA-PBE* рассчитаны энергетические и структурные параметры комплексов, образованных с участием основных фрагментов макроцепи. Так, наиболее вероятной реакцией является взаимодействие иона меди с элементарным фрагментом макроцепи по следующей схеме:

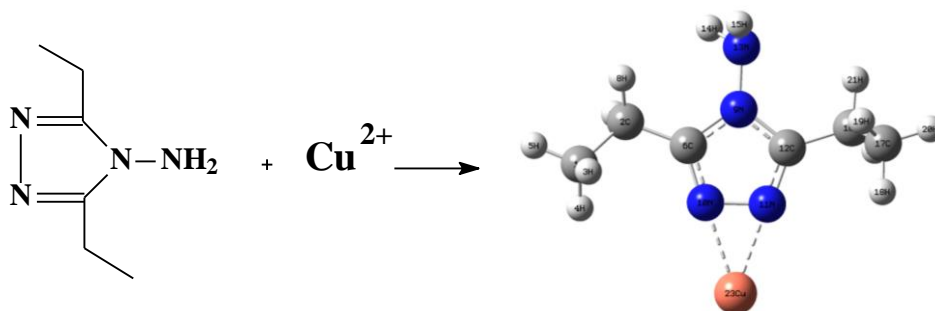


Как показывают расчеты, ионы меди преимущественно связываются с атомами азота иминной (9N) и первичной аминогруппы (11N), длины связей которых равны 1,954 и 2,293 Å соответственно. Третий атом азота координирован не прочно по сравнению с атомами 9N, 11N, что подтверждается длиной связи Cu – 10N, которая равна 2,888 Å. При этом наблюдается перераспределение электронной плотности иминной группы. Образовавшийся комплекс довольно устойчив – энергия взаимодействия составляет 869,834 мэВ.

В случае реакции с участием фрагмента с двумя элементарными функциональными группами образуется еще более устойчивая структура ($E_{\text{сorb}}=1676,462$ мэВ), в которой ион меди координирует до четырех атомов азота:



В данном комплексе ион меди расположен ближе к атомам 6N и 9N на расстоянии 1,935 и 1,941 Å соответственно. Расстояние между ионом меди и сравнительно отдаленными атомами 7N и 25N соответственно равны 2,632 и 2,596 Å. Равновесная структура комплекса, образованного в узлах дополнительной сшивки, не отличается высокой устойчивостью:



Значение энергии связывания ионов меди к циклическому фрагмента составляет – 160,223 мэВ. Уменьшение энергии сорбции по сравнению с

предыдущими молекулярными системами, по-видимому, связано с влиянием стерического фактора, который препятствует образованию энергетически выгодных и стабильных структур. В рассматриваемом комплексе происходит перераспределение электронных орбиталей с образованием новой сопряженной системы. В равновесной структуре ион меди образует трехчленный цикл с участием атомов 10N и 11N, расстояния между которыми и ионом меди соответственно равны 2,167 и 2,106 Å.

Примечательно, что во всех рассмотренных случаях многокоординатные структуры образованы с участием неподеленных электронных пар атомов азота и свободных d-орбиталей металла.

Изучаемый сорбент довольно в широком интервале pH поглощает ионы меди (II). Даже при pH=2, т.е. в сильнокислотной среде СОЕ по ионам-Cu²⁺ равна 1,3 мг-экв/г (СОЕ по 0,1 н HCl 2,83 мг-экв/г). Увеличение pH раствора до 4,6 приводит к повышению СОЕ по металлу до 2,53 мг-экв/г.

Значения термодинамических функций ΔG, ΔH и ΔS приведены в табл.3, откуда видно, что величина константы равновесия сорбции имеет довольно высокое значение, что свидетельствует о селективности процесса сорбции ионов Cu²⁺ анионитом АН2–Дп–1, который протекает с уменьшением свободной энергии, энтальпии и увеличением энтропии системы.

Таблица 3

Изменение термодинамических функций при сорбции ионов меди из модельных растворов.

T, К	Г _∞ ·10 ³	K, л/г	ΔG, Дж/г	ΔS, Дж/г·град	ΔH, Дж/моль
293	2,44	237	-5832,44	0,97	- 6116,80
298	2,00	185	-5624,09	1,65	
303	1,36	128	-5308,36	2,69	

Благодаря способности образовывать хелатные структуры новые иониты также проявляют сорбционные свойства и по отношению к органическим соединениям. В частности, при молекулярной сорбции органических (щавелевой, винной, яблочной и лимонной) кислот из 0,7%-ного водного экстракта растения топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.), выявлено, что катионитом АН2–Дп–1 количественно сорбируются не только протонированные формы органических кислот, но и их солевые формы.

Разработанный и экологически безопасный гранулированный катионит АН2–Дп–1 внедрен в процесс водоподготовки в АО «Навоиазот». При использовании нового катионита сокращается объем 3 %-ного раствора H₂SO₄, который составляет всего 33,7-35,1 % от объема раствора, требуемого для регенерации импортного катионита КУ-2-8, тем самым сокращается в 2,3-2,4 раза по сравнению со стандартом. Фактическая рабочая емкость катионита при проведении фильтрации до достижения остаточной величины жесткости воды 0,5-2,5 мг-экв/л составила 4150 г-экв/м³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые полимерные матрицы для синтеза гранулированных ионитов с заданными свойствами путем регулирования суспензионной сополимеризации акрилонитрила с дивинилбензолом и N,N'-метилден-бис-акриламидом. Впервые установленные кинетические параметры и основные факторы суспензионной сополимеризации акрилонитрила с N,N'-метилден-бис-акриламидом оказывают влияние на структурно-морфологические и физико-химические свойства полимерной матрицы.

2. Разработана новая стабилизирующая система, состоящая из водорастворимого крахмала и ОП-10, которая эффективно предохраняет капель микроэмульсий и образующих частиц от слипания и при скорости вращения реакционной смеси 450-500 об/мин позволяет получить сополимеры с размером гранул 0,6-1,6 мм и механической прочностью более 98 %. Установлено, что новый стабилизатор проявляя защитные коллоидные свойства, принимает активное участие в формировании новой надмолекулярной структуры сополимера.

3. Установлено сорбцией паров воды и методом электронной микроскопии влияние природы и количества инертного разбавителя на морфологию и пространственное строение сшитых сополимеров акрилонитрила. Выявлено, что сополимера пористость (W_0) возрастает с увеличением молекулярной массы и количества порообразователя. При добавлении в реакционную смесь 10 и 30 масс. % толуола, $S_{уд}$ составляет 9,2 – 40,4 м²/г, а значение W_0 – 0,017 – 0,048 см³/г соответственно.

4. Разработаны новые условия химической модификации сшитых сополимеров акрилонитрила путём их щелочного гидролиза и аминолиза и получены гранулированные слабокислотными катиониты и низкоосновные аниониты. Впервые установлено, что дополнительной сшивкой гидразином сополимера АН–МБА можно сохранить амидные связи МБА и синтезировать полиамфолит с СОЕ 3,84 мг-экв/г и механической прочностью 98 %. Выявлена активирующая роль N,N'-метилден-бис-акриламида при аминолизе АН–МБА. Каталитическое влияние оказывают гидроксилламин при аминолизе в присутствии диэтиламина и этилендиамина и частичное омыление при гидроксилламинировании сополимера АН–ДВБ.

5. Выявлено, что новые иониты селективно сорбируют ионы d-металлов даже из низкоконцентрированных растворов. При исходной концентрации ионов 10⁻⁸ г/л анионит АН1–Дп–1 количественно (100 %) сорбирует ионы Pd²⁺, а анионит АН4–Дп–1 – ионы Pd²⁺ и Ag⁺, анионит АН1–Мп–1 – ионы Co²⁺. Синтезированные иониты проявляют не только ионообменные и комплексообразующие свойства, но и способны к молекулярной сорбции. В частности, катионит КБ–ДП–1 эффективно сорбирует органические кислоты из водного экстракте топинамбура.

6. Исследованы кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов металлов на ионитах. Установлен механизм и параметры комплексообразования методом Бьеррума при сорбции ионов меди из разбавленных растворов CuSO_4 анионитом АН2–Дп–1. Выявлено, что при $\bar{n} > 2$ один ион меди координирует до 4 функциональных групп анионита. Условно общую формулу образовавшегося металл-полимерного комплекса можно представить в виде $[\text{Cu}(\overline{RL})_n]\text{SO}_4$. Показано, что процесс сорбции протекает с уменьшением свободной энергии, энтальпии и увеличением энтропии системы. Значение диффузии составляет $7,72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{см}$, высокое значение которого, объясняется с высокой доступностью активных центров ионита.

7. Современными методами компьютерного моделирования рассчитаны энергетические и структурные параметры комплексов, образованных с участием анионитов и ионов меди (II). Показано, что наличие многокоординационных структур между ионами меди (II) и функциональными группами полимера, обусловлены образованием донорно-акцепторных связей с участием неподеленных электронных пар атомов азота и свободных d-орбиталей металла.

8. Разработанный экологически безопасный гранулированный катионит КБ–ДП-1 испытан в процессе водоподготовки в АО «Навоиазот». При использовании нового катионита сокращается объем 3 %-ного раствора H_2SO_4 , который составляет всего 33,7-35,1 % от объема раствора, требуемого для регенерации импортного катионита КУ-2-8, что в 2,3-2,4 раза меньше по сравнению со стандартом.

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL BASED ON THE SCIENTIFIC
COUNCIL FOR AWARDED SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017. FM/K/T.36.01 AT THE INSTITUTE
OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

KATTAEV NURITDIN

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GRANULAR
ION EXCHANGERS ON THE BASED ON ACRYLONITRYL**

**02.00.06 – High-molecular compounds
02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF CHEMISTRY SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2018

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2017.1.DSc/K12.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Scientific Council (<http://polchemphys.uz>) and on Information and educational portal "ZiyoNET" (<http://www.ziynet.uz>).

Scientific supervisor: **Babaev Tuygun,**
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Official opponents: **Sidikov Abdusalol,**
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Rafikov Adkham,
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Arslanov Sharafutdin,
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Leading organization: **Bukhara State University**

The defense of the dissertation will take place on «27» July 2018 at «10⁰⁰» at the meeting of the one-time scientific council based on the Scientific council DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Phone: (+998-71) 241-85-94; fax: (+998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz).

The dissertation is available for acquaintance at the Informational Resource Centre of the Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number _____) (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Ph.: (998-71)-241-85-94;)

The abstract of the dissertation sent out on «_____» _____ 2018.
(mailing report № _____ as of «_____» _____ 2018)

S.Sh. Rashidova,
Chairman of the Scientific council for
awarding scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences,
Professor, Academician.

N.R. Vahidova,
Scientific secretary of the Scientific council
for awarding scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences.

V.O. Kudyshkin,
Chairman of the Scientific seminar under the
Scientific council for awarding scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

The aim of the research work was directed synthesis, determination of physical and chemical properties and applications of granular ion exchangers based on acrylonitrile with a given structure.

The object of research work are acrylonitrile; it's crosslinked copolymers with divinylbenzene and N,N'-methylene-bis-acrylamide; granular ion exchangers based on them and complexes of new ion exchangers with metal ions.

Scientific novelty of the research work is as follows:

for the first time copolymers with a new supermolecular structure have been obtained by the method of suspension copolymerization of acrylonitrile with N,N'-methylene-bis-acrylamide and divinylbenzene crosslinking agents which are used as a polymer matrix for the synthesis of granular ion exchangers;

for the first time the influence of various factors on the kinetics of the suspension copolymerization of acrylonitrile with N,N'-methylene-bis-acrylamide have been determined, and optimal conditions for the synthesis of crosslinked acrylonitrile copolymers with predetermined physico-chemical properties were established;

new composition of the stabilizing system based on water-soluble starch and OP-10 surfactant has been developed and the technique of adding of protective colloid to the reaction medium has been optimized, which makes it possible to obtain copolymers with micro- and nanoglobular architectures;

the effect of the nature of inert diluents and crosslinking agents on the structural-morphological and physico-chemical properties of crosslinked acrylonitrile copolymers with N,N'-methylene-bis-acrylamide and divinyl benzene and granular ion exchangers based on them has been established;

for the first time new methods of aminolysis of crosslinked acrylonitrile copolymers under the influence of hydroxylamine, hydrazine, diethylamine and ethylenediamine were developed and new granular ion exchangers based on the acrylonitrile copolymer with N,N'-methylene-bis-acrylamide with predetermined properties were obtained;

sorption and physico-chemical properties of new granular ion exchangers were determined by calculating the kinetic and thermodynamic parameters of sorption of metal ions;

new method of investigation of the mechanism of the complexation process and predicting complex-forming properties of new granular ion exchangers with d-metal ions using modern quantum chemical methods of investigation has been developed.

Implementation of the research results. Based on the obtained scientific results on the synthesis of new granular ion exchangers based on acrylonitrile with a given structure and physico-chemical properties:

the cation exchanger KB-Dp-1 obtained by alkaline hydrolysis of cross-linked acrylonitrile-divinylbenzene copolymer was implemented into practice at JSC Navoiazot. (certificate of the Navoiazot JSC No. 02/726 dated January 23, 2017). As a result, the volume of a 3% solution of H₂SO₄ was reduced in 2.3-2.4 times in comparison with the standard KU-2-8 cation exchanger imported from abroad;

the results obtained by the sorption of metal ions by synthesized granular ion exchangers have been used in the scientific project No. 646659 "Borohydrate permeability in poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels" to elucidate the nature of the interaction between polymers and low molecular substances (certificate of the Berlin Helmholtz Center (Germany) dated November 1, 2017). The application of scientific results made it possible to determine the mechanism of formation of the complex between borohydride and poly (N-isopropylacrylamide) and calculate the changes in Gibbs energy, enthalpy and entropy of the process;

the results obtained in the process of controlling the chemical modification of cross-linked copolymers of acrylonitrile with various amines have been applied in the scientific project I-2016-7-9 "Developing the technology of obtaining granular ion exchangers", implemented in 2016-2017. for directional changes in the functional groups of polyacrylonitrile and polyvinyl chloride (certificate of the Agency for Science and Technology of the Republic of Uzbekistan No. FTA-01-11 / 797 dated October 10, 2017). Application of scientific results made it possible to obtain new import-substituting granular ion exchangers, which exhibit complexing properties in the extraction of metal ions from industrial solutions.

Structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusions, and a list of references. The volume of the dissertation is 202 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Мусаев У.Н. Сорбционные свойства модифицированного сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом // Композиционные материалы. – Ташкент, 2007. – №4. – С. 25-28. (02.00.00. №4).
2. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Структура ионитов на основе сополимеров акрилонитрила // Композиционные материалы. – Ташкент, 2013. – №4. – С. 26-28. (02.00.00. № 4).
3. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Маматкулов Ш.И. Изучение комплексообразования ионов меди (II) и нового анионита // Докл. АН РУз. – Ташкент, 2015. – №6. – С. 56-60. (02.00.00. № 8).
4. Каттаев Н.Т., Рамазанов А.Х. Синтез и физико-химические свойства нового анионита // Universum: технические науки. Россия, 2016. – № 7 (28). (02.00.00. № 1).
5. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Рамазанов А.Х. Исследование процесса сорбции ионов меди (II) новым комплекситом на основе акрилонитрила // Universum: химия и биология. Россия, 2016. – № 8 (26). (02.00.00. №2).
6. Каттаев Н.Т., Маматкулов Ш.И., Ихтиярова Г.А., Маматова Ш.Б. Сорбция Cu (II)-ионов комплекситом на основе акрилонитрила // Universum: химия и биология. Россия, 2016. – № 10 (28). (02.00.00. №2).
7. Каттаев Н.Т. Изучение термостойкости новых ионитов на основе акрилонитрила // Universum: технические науки. Россия, 2016. – № 10 (31). (02.00.00. № 1).
8. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Изучение сорбции паров воды полимерами на основе акрилонитрила с регулируемой пространственной структурой // Композиционные материалы. – Ташкент, 2016. – №3. – С. 51-54. (02.00.00. №4).
9. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Квантово-химическое изучение энергетических и структурных свойств в комплексе «ионит - Cu (II)» // Докл. АН РУз. – Ташкент, 2016. – №6. – С. 36-40. (02.00.00. № 8).
10. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Маматкулов Ш.И. Изучение комплексообразования ионов меди (II) и нового анионита // Докл. АН РУз. – Ташкент, 2015. – №6. – С. 56-60. (02.00.00. № 8).
11. Каттаев Н.Т. Структурные особенности новых сшитых сополимеров акрилонитрила // Химия и хим.техн. – Ташкент, 2017. – № 3. – С. 37-41. (02.00.00. № 3).
12. Каттаев Н.Т. Хемосорбция ионов новыми комплекситами из разбавленных растворов // Научный вестник СамГУ. – Самарканд, 2017. – № 5. – С. 132-134. (02.00.00. №9).

13. Каттаев Н.Т. Физико-механические свойства новых гранулированных ионитов // Научный вестник. – Андижан, 2017. – № 4. – С. 28-31. (02.00.00. № 13).

II бўлим (II часть; II part)

14. Kattaev A.N., Ramazanov A.Kh. Quantum-chemical investigation of energetic and structural properties of “Cu (II) complex with a new ion exchanger” // European Journal of Technical and Natural Sciences. Austria, 2016 – №3. – pp. 98-101.

15. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Сорбционные свойства сорбентов, полученных химической модификацией сополимеров акрилонитрила с дивинилбензолом // Респ. науч. конф. «Получение нанокompозитов, их структура и свойства». – Ташкент, 2007. – С. 58-60.

16. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Структура сшитых сополимеров акрилонитрила // Респ. науч. конф. «Получение нанокompозитов, их структура и свойства». – Ташкент, 2013. – С. 42-43.

17. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Сорбция паров воды новыми полиэлектролитами // Респ. науч. конф. «Перспективы развития композиционных и нанокompозиционных материалов». – Ташкент, 2016. – С. 69-71.

18. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Квантово-химическое моделирование медьсодержащих полимерных комплексов в рамках теории функционала плотности // Межд. науч. конф. «Современные проблемы науки о проблемах». – Ташкент, 2016. – С. 66-67.

19. Каттаев Н.Т., Рамазанов А.Х. Микроскопическое исследование надмолекулярной структуры сополимера микро-наноглобулярного строения // Межд. науч. конф. «Естественные и математические науки в современном мире». – Новосибирск, Россия, 2017. – С. 78-83.

20. Каттаев Н.Т., Рамазанов А.Х. Получение и морфология медьсодержащих полимерных комплексов на основе акрилонитрила // Межд. науч. конф. «Инновационные технологии в науке и образовании». – Пенза, Россия, 2017. – С. 32-35.

21. Kattaev N.T. Synthesis of polymeric ion exchangers with nano-microgranular structure // Респ. науч. конф. «Неравновесные процессы в полупроводниках и полупроводниковых структурах». – Ташкент, 2017. – С. 137.

22. Каттаев Н.Т., Рамазанов А.Х., Иботов У.Н. Изучение морфологии новых ионообменников с наноразмерной надмолекулярной структурой // Респ. науч. конф. «Неравновесные процессы в полупроводниках и полупроводниковых структурах». – Ташкент, 2017. – С. 188-189.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди (30.06.2018 йил, №2321).

Бичими 60x84¹/₁₆. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 3,75. Адади 100. Буюртма № 28.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.